

Synthese, röntgenographische, NMR-spektroskopische
und quantenchemische Charakterisierung von Poly- und
Hydrogenpolyphosphiden, Hydro-*closo*-boraten, Amiden
und Amid-Ammoniakaten in flüssigem Ammoniak



Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Florian Kraus, Regensburg 2005

Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeit vom Mai 2003 bis Oktober 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg und am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Korber beziehungsweise Frau Professor Dr. Albert durchgeführt

Prüfungsausschuß:

Vorsitz:	Professor Dr. M. Scheer
Erster Gutachter:	Professor Dr. N. Korber
Zweiter Gutachter:	Professor Dr. B. Albert
Dritter Prüfer:	Professor Dr. M. Schütz

Tag der Promotion: 14.12.2005

Meiner Doktormutter Professor Dr. Albert und meinem Doktorvater Professor Dr. Korber danke ich sehr für die brisante Thematik sowie ihre stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und für großzügige Beihilfen zum Besuch wissenschaftlicher Fachtagungen.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich für die Gewährung der ideellen Förderung des Promotionsstipendiums.

Weiterhin danke ich

Herrn Prof. Dr. Kopf und Herrn Prof. Dr. Behrens, sowie Herrn Dr. Zabel für hilfreiche Diskussionen

Herrn Dr. Schmedt auf der Günne für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren

der Gruppe um Herrn Dr. Burgemeister für die Aufnahme von Flüssig-NMR-Spektren

Frau Dr. Andratschke und Frau Dr. Hofmann für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen

den Glasbläsereien und Werkstätten der Universitäten Regensburg und Hamburg

Herrn Dr. Bauer für die viele Hilfe unter Linux

und allen Angehörigen der Chemischen Institute der Universitäten Regensburg und Hamburg, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

12C4	12-Krone-4, 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan	GIAO	Gauge Included Atomic Orbitals
18C6	18-Krone-6, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan	Glyme	1,2-Dimethoxyethan
2,2,2-crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan	H	1 Hartree = 27.21 eV
AIM	Atoms In Molecules	H#	Hahn
BO	Bindungsordnung	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
b.p.	Siedepunkt	INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
Bu	n-Butyl	IPDS	Imaging Plate Diffraction
CC	Coupled cluster	System	
CCSD(T)	Coupled cluster singles doubles triples	ⁱ PrOH	Isopropanol
CI	Configuration interaction	KF	Kleinflansch
CISD	Configuration interaction singles doubles	LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap	MAS	Magic Angle Spinning
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadien	Me	Methyl
csa	chemical shift anisotropy	m.p.	Schmelzpunkt
D#	Dreiwegehahn	MO	Molecular Orbital
d ⁷ -DMF	Heptadeuterodimethylformamid	NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
d ⁶ -DMSO	Hexadeuterodimethylsulfoxid	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
en	Ethylendiamin	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	SP	Singlepoint
F	Kühlfalle	THF	Tetrahydrofuran
		d ⁸ -THF	Octadeuterotetrahydrofuran
		TMS	Tetramethylsilan
		VB	Valence Bond
		Z#	Zweiwegehahn

Inhalt

1	Einleitung	4
2	Allgemeiner Teil	8
2.1	Apparatives und Arbeitstechniken	8
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen	8
2.1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	11
2.1.3	Lösungsmitteltrocknung	11
2.2	Analytik	12
2.2.1	IPDS – Imaging Plate Diffraction System und Einkristallpräparation	12
2.2.2	Pulverdiffraktometrie	14
2.2.3	NMR – Spektroskopie	15
2.3	Verwendete Computerprogramme	18
2.3.1	Röntgenographie	18
2.3.2	NMR-Spektroskopie	18
3	Spezieller Teil	19
3.1	Ausgangssubstanzen	19
3.1.1	Alkali- und Erdalkalimetalle	19
3.1.2	Darstellung von Bortrisulfid B_2S_3 – Verwendung graphitisierter Quarzglasampullen	23
3.1.3	Darstellung von Tellan TeH_2	24
3.1.4	Darstellung der Alkalimetalltelluride M_2Te ($M = Na, K, Rb, Cs$)	25
3.1.5	Alkalimetallpolyphosphide	25
3.1.6	Darstellung von Monophosphan(3) PH_3	26
3.1.7	Darstellung von Diphosphan(4) P_2H_4	29
3.1.8	Das photochemische und thermische Zersetzungsprodukt des Diphosphan(4), sowie das Produkt seiner Ammonolyse	35
3.1.9	Hydro- <i>closo</i> -borate	36
3.2	Reaktionen und Charakterisierung von Phosphiden, Hydrogenphosphiden und Phosphanen in flüssigem Ammoniak	37
3.2.1	Einführung: Reaktionen der Cyclohexaphosphide M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) in flüssigem Ammoniak – inkongruente Solvation	39
3.2.2	Reaktionen von Kaliumphosphid(4/6) K_4P_6 in flüssigem Ammoniak	41
3.2.3	Reaktionen von Rubidiumphosphid(4/6) Rb_4P_6 in flüssigem Ammoniak	56
3.2.4	Reaktionen von Cäsiumphosphid(4/6) Cs_4P_6 in flüssigem Ammoniak	67
3.2.5	^{31}P -MAS-NMR-Spektren an Rb_4P_6 und Cs_4P_6	72
3.2.6	Einführung: Reaktionen von Diphosphan(4) P_2H_4 in flüssigem Ammoniak	76
3.2.7	Darstellung und Charakterisierung von $Rb_3(P_3H_2) \cdot NH_3$	79
3.2.8	Diskussion der P–P–P-Bindungswinkel verschiedener <i>catena</i> -Triphosphide und Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen	83
3.2.9	Synthese und Charakterisierung von $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$	85
3.2.10	Weitere Syntheserouten zu $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$	91
3.2.11	Zur thermischen Stabilität des Cyclotetraphosphidanions P_4^{2-}	95
3.2.12	Entfernen des Ammoniaks aus $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$	96
3.2.13	Die chemische Verschiebung und Aromatizität des Cyclotetraphosphid-anions P_4^{2-}	97
3.2.14	Einführung: Reaktionen anderer Phosphide in flüssigem Ammoniak	98
3.2.15	Synthese und Charakterisierung von $(Cs@2,2,2-crypt)_2HP_{11} \cdot 7NH_3$	99
3.2.16	Synthese und Charakterisierung von $[Li(NH_3)_4]_2Cs_2(PH_2)_7 \cdot 2NH_3$	102
3.2.17	Synthese und Charakterisierung von $(K(18-Krone-6))_2P_4 \cdot 8.5NH_3$	106
3.2.18	Synthese und Charakterisierung eines Kaliumlithiumheptaphosphanortricyclan-Ammoniakats der angenommenen Zusammensetzung $K_{1.5}Li_{1.5}P_7 \cdot 14.5NH_3$	110
3.2.19	Synthese und Charakterisierung eines Cäsiumlithiumhenicosaphosphid-Ammoniakats der angenommenen Zusammensetzung $Cs_{1.25}Li_{1.75}P_{21}(18-Krone-6)_6 \cdot 7NH_3$	113
3.2.20	Synthese und Charakterisierung von $[Li(NH_3)_4]_3(PH_2)(HP_7)$	119
3.2.21	Synthese und Charakterisierung von $[Na(NH_3)_5]_3P_{11} \cdot 3NH_3$	123
3.2.22	Synthese und Charakterisierungsversuch eines Natriumkaliumhetaphosphanortricyclan-Ammoniakats	126

3.2.23	Synthese und Charakterisierung von $[K(18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_2]_3(P_{21}) \cdot 8NH_3$	127
3.2.24	^{31}P -NMR-Spektrum von K_3P_{11} in flüssigem Ammoniak	135
3.2.25	Lösungsversuche von Polyphosphiden in flüssigem Ammoniak	136
3.2.26	Diskussion	137
3.3	Hydro-<i>closo</i>-borate in flüssigem Ammoniak	141
3.3.1	Einführung	141
3.3.2	Darstellung und Charakterisierung von Tetra- μ -ammin-bis(diamminrubidium)-dodecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat, $Rb_2[B_{12}H_{12}] \cdot 8NH_3$	143
3.3.3	Darstellung und Charakterisierung von Cäsium-hexamminnatrium-decahydro- <i>closo</i> -dodecaborat-Ammoniak(1/1) $Cs[Na(NH_3)_6][B_{10}H_{10}] \cdot NH_3$	148
3.3.4	Darstellung und Charakterisierung von Dicäsium-dodecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat-Ammoniak(1/6) $Cs_2[B_{12}H_{12}] \cdot 6NH_3$	155
3.3.5	Diskussion	160
3.4	Amide aus flüssigem Ammoniak	161
3.4.1	Einführung	161
3.4.2	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Tetrakalium- μ -diamido-bis(lithiumdiamid) $K_2Li(NH_2)_3$	163
3.4.3	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Tetrakalium- μ -diamido-bis(natriumdiamid) $K_2Na(NH_2)_3$	170
3.4.4	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Kaliumamid-Ammoniak(1/2) $KNH_2 \cdot 2NH_3$	176
3.4.5	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von $NaRb(NH_2)_2$	181
3.4.6	Synthese und Charakterisierung von $CsLi(NH_2)_2$	184
3.4.7	Diskussion	186
3.5	Nebenprodukte	187
3.5.1	Diammoniumbis(pentamminnatrium)digermaniumhexaselenat-Ammoniak(1/4) $[Na(NH_3)_5]_2[NH_4]_2Ge_2Se_6 \cdot 4NH_3$	187
3.5.2	Synthese von $Rb(18C6)BiPh_2 \cdot 2NH_3$	191
3.5.3	Synthese und Charakterisierung von $CsCp^* \cdot NH_3$	192
3.5.4	Synthese und Charakterisierung von $Rb_3[Rb(C_{10}H_{20}NO_5)](NH_2) \cdot 7NH_3$	193
3.5.5	Synthese und Charakterisierung von $K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$	194
3.5.6	Synthese und Charakterisierung von $LiCp \cdot 5NH_3$	195
4	Theoretischer Teil	199
4.1	Verwendete Programme	199
4.1.1	Ab-initio Rechnungen: Gaussian03 (Revision C.02)	199
4.1.2	Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion: TOPMOD	199
4.1.3	Visualisierungsprogramme: MOLDEN, MOLEKEL	199
4.2	Methoden und Basissätze	200
4.3	Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF – eine Einführung	201
4.4	Betrachtung der Aromatizität im Rahmen der ELF	206
4.5	Über die chemische Bindung in Polyphosphiden: Die Elektronenlokalisierungsfunktion und eine neue Sichtweise der Aromatizität von P_4^{2-} und P_5^-	208
4.6	Vergleich der Bassinpopulation mit Kraftkonstanten	217
4.7	Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion einiger Polyarsenide im Vergleich zu einigen Polyphosphiden	218
4.8	Chemische Bindung in den cyclischen Anionen P_6^{4-} und As_6^{4-}	220
4.9	Elektronenlokalisierungsfunktion von Hydrogenpolyphosphiden und anderen Polyphosphiden	225
4.9.1	Das Henicosaphosphidanion P_{21}^{3-}	225
4.9.2	Das radikalische P_3^{4-} -Anion	227

4.9.3	Das Cyclotriphosphidanion P_3^{3-}	229
4.9.4	Das $P_3H_3^{2-}$, das HP_7^{2-} und das HP_{11}^{2-}	230
4.10	Hydro-closo-borate	232
4.11	Berechnung des Nucleus Independent Chemical Shift NICS als Aromatizitätskriterium	236
5	Zusammenfassung	238
6	Ausblick	240
7	Anhang	242
7.1	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	242
7.1.1	$K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$	242
7.1.2	$(Rb@18C6)_2(P_4)_{0.85}(As_4)_{0.15} \cdot 3NH_3$	244
7.1.3	$[Rb(18C6)(NH_3)]_2[Rb(18C6)(NH_3)_2] P_7 \cdot 2NH_3$	246
7.1.4	$[Rb(18C6)]_2(P_3H_3) \cdot 7.5NH_3$	248
7.1.5	$Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$	249
7.1.6	$(Cs(18C6))_2(P_3H_3) \cdot 7NH_3$	250
7.1.7	$Rb_3(P_3H_2) \cdot NH_3$	251
7.1.8	$(K@18C6)_2P_4 \cdot 8.5NH_3$	252
7.1.9	$K_{1.5}Li_{1.5}P_7 \cdot 14.5NH_3$	253
7.1.10	$(Cs@2,2,2-crypt)_2HP_{11} \cdot 7NH_3$	254
7.1.11	$[Li(NH_3)_4]_2Cs_2(PH_2)P_7 \cdot 2NH_3$	256
7.1.12	$[Rb(18C6)]_2P_4 \cdot 3NH_3$	257
7.1.13	$Cs_{1.25}Li_{1.75}P_{21}(18-Krone-6)_6 \cdot 7NH_3$	259
7.1.14	$[Li(NH_3)_4](PH_2)(HP_7)$	260
7.1.15	$[Na(NH_3)_5]P_{11} \cdot 3NH_3$	261
7.1.16	$[K(18C6)_2(NH_3)_2]_3(P_{21}) \cdot 8NH_3$	262
7.1.17	$Rb_2[B_{12}H_{12}] \cdot 8NH_3$	264
7.1.18	$Cs[Na(NH_3)_6][B_{10}H_{10}] \cdot NH_3$	265
7.1.19	$Cs_2[B_{12}H_{12}] \cdot 6NH_3$	266
7.1.20	$K_2Li(NH_2)_3$	267
7.1.21	$K_2Na(NH_2)_3$	267
7.1.22	$KNH_2 \cdot 2NH_3$	267
7.1.23	$NaRb(NH_2)_2$	268
7.1.24	$[Na(NH_3)_5]_2[NH_4]_2Ge_2Se_6 \cdot 4NH_3$	268
7.1.25	$CsCp^* \cdot NH_3$	269
7.1.26	$Rb_3[Rb(C_{10}H_{20}NO_5)](NH_2) \cdot 7NH_3$	270
7.1.27	$K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$	271
7.1.28	$LiCp \cdot 5NH_3$	271
7.2	Berechnung der ELF mit Gaussian03	272
7.3	Literaturverzeichnis	273

1 Einleitung

Die Synthesechemie zur Darstellung von chemischen Verbindungen lässt sich in drei große Klassen einteilen, in die festkörperchemischen Zugänge, in die lösungsmittelchemischen Zugänge und in Zugänge über die Gasphase. Bei ersterer Methode werden die festen Ausgangsmaterialien meist in feinsten Zerteilung innig gemischt, fest zusammengepresst und hohen Temperaturen bis zu über tausend Grad Celsius ausgesetzt. Beim lösungsmittelchemischen Zugang werden die häufig festen Edukte in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in der Regel bei Temperaturen zwischen -78 und $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Es verwundert also nicht, dass ausgehend von den gleichen Edukten unterschiedliche Produkte über die beiden Syntheseweige erhalten werden können, was anhand der Polyphosphide verdeutlicht werden soll.

Festkörperchemisch sind aus Cäsium und Phosphor die Verbindungen Cs_4P_6 , Cs_3P_7 , $\text{Cs}_3\text{P}_{8,3}$, Cs_3P_{11} , CsP_7 , CsP_{11} und CsP_{15} zugänglich.^[1] In Vorarbeiten gelang es, aus Cäsium und Diphosphan(4) oder auch weißem Phosphor das Diammoniakat des Dicäsiumcyclotetraphosphids $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ mit dem neuen aromatischen Anion P_4^{2-} in flüssigem Ammoniak darzustellen.^[2-4] Noch ist es aber nicht gelungen, einen festkörperchemischen Zugang zu einer binären Phase $\text{M}_2^{\text{I}}\text{P}_4$ (M^{I} = Alkalimetall) zu finden.

Es werden nun einige Überlegungen angestellt, warum das P_4^{2-} -Anion bisher nur durch chemische Reaktion in Lösung erhalten wurde und warum in dieser Arbeit gerade flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel verwendet wird.

Aufgrund seiner Polarität ist flüssiges Ammoniak ein gutes Lösungsmittel für die im Allgemeinen säureempfindlichen Zintl-Anionen, zu welchen auch die Polyphosphide gezählt werden können.^[5-13] Es vermag Alkali- und Erdalkalimetallkationen gut zu solvatisieren, welche hier als häufigste Gegenionen eingesetzt wurden. Zudem ist es nach oben Gesagtem offenbar möglich, neue (Hydrogen)Polyphosphide darzustellen und zu charakterisieren, welche festkörperchemisch wie im Falle des Cs_2P_4 (noch) nicht zugänglich sind. Der Hauptgrund dafür, dass es noch keine das P_4^{2-} -Anion enthaltende binäre feste Phase gibt, könnte eine zu hohe Synthesetemperatur bei der Festkörperreaktion sein. Um also kinetisch stabilisierte oder auch thermolabile Produkte isolieren zu können, ist flüssiges

Ammoniak aufgrund seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes und seines breiten Flüssigkeitsbereiches zwischen -77.76 und -33.43 °C ein hervorragend geeignetes Reaktionsmedium.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von (Hydrogen)Polyphosphiden, Hydro-*closo*-boraten und Amiden. Diese wurden einkristallin in Form von Ammoniakaten, wie zum Beispiel $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, erhalten. Das Interesse an diesen Systemen besteht darin, die elektronische Struktur der Anionen zu klären, um als Fernziel ein ähnlich tiefgehendes Verständnis der chemischen Bindungen und somit der Reaktionen dieser anorganischen Moleküle zu erreichen, wie es für viele organische Verbindungen bereits gegeben ist. Dies sei zunächst für die (Hydrogen)Polyphosphide und dann für die Hydro-*closo*-borate etwas eingehender erörtert.

Durch die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor kommt die Verwandtschaft der Kohlenwasserstoffe mit den Phosphanen und (Hydrogen)Polyphosphiden zum Ausdruck. Mit Valenzstrichformeln nach Lewis sind die Systeme intuitiv gut zu beschreiben. Erste Probleme im Verständnis treten aber für die Polyphosphide auf, für die man aufgrund der Schrägbeziehung, aber auch aufgrund der leicht zu erstellenden Lewis-Formel Mehrfachbindungen zwischen den Phosphoratomen annehmen muss. Dies ist der Fall beim aromatischen Cyclotetraphosphidanion P_4^{2-} , beim aromatischen Cyclopentaphosphidanion P_5^- , sowie beim Cyclohexaphosphidanion P_6^{4-} , da diese Systeme mit der Doppelbindungsregel in Konflikt geraten. Diese besagt, dass $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen jenseits der zweiten Periode wesentlich weniger häufig auftreten sollten. Die hier diskutierten Systeme sind nun aber von so grundlegendem Interesse für das Modell und Verständnis der chemischen Bindung, dass diese nicht als bloße Ausnahme von der Doppelbindungsregel abgetan werden können.

Die Hydro-*closo*-borate sind aus ähnlichem Grunde interessant. Das einfache Modell nach Lewis versagt bei diesen Molekülen, so dass sie als Elektronenmangelverbindungen angesehen werden müssen. Das Modell zur Beschreibung der chemischen Bindung in Borwasserstoffverbindungen ist die $3z2e$ -Bindung, welche im Allgemeinen in organischen Verbindungen nicht vorliegt.

Es ist es also von großem Interesse, detaillierte Einblicke in die Natur der chemischen Bindung in (Hydrogen)Polyphosphiden und Hydro-*closo*-boraten zu erhalten.

Als Charakterisierungsmethoden stehen bei den thermolabilen und häufig auch luftempfindlichen Ammoniakaten der (Hydrogen)Polyphosphide und Hydro-*closo*-borate die Röntgenstrukturanalyse am Einkristall und die NMR-Spektroskopie zur Verfügung.

Die Röntgenstrukturanalyse rekonstruiert die Elektronendichte in der Elementarzelle eines Kristalls. Besonders herausragenden Maxima der Elektronendichte werden dann Atome zugeordnet, so dass man Abstände und Winkel zwischen diesen erhält. Auf Basis einer sehr genauen Röntgenstrukturanalyse ist es schließlich möglich, auch die Elektronendichte zwischen Atomen zu rekonstruieren, welche als die chemische Bindung angesehen werden kann. Leider ist die Elektronendichte wenig strukturiert und elementare chemische Vorstellungen von einer chemischen Bindung oder von einem freien Elektronenpaar sind oft nicht zu erkennen. Dies sei am Beispiel des Azidions N_3^- verdeutlicht (Abbildung 1). Zudem erhält man keine Information, ob es sich bei der Elektronendichte zwischen zwei Atomen um gepaarte Elektronen handelt, was aber eine unablässige Bedingung für das Lewis-Modell darstellt.

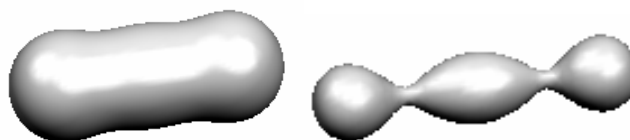


Abbildung 1: Isoflächen der quantenchemisch berechneten Elektronendichte von N_3^- bei $\rho(r) = 0.1 \text{ e/bohr}^3$ (links) und $\rho(r) = 0.5 \text{ e/bohr}^3$ (rechts).

Die NMR-Spektroskopie betrachtet aufgrund des Kernspins verschiedene Energieniveaus von Atomkernen im Magnetfeld. Durch die Elektronen werden die Atomkerne unterschiedlich stark vom Magnetfeld abgeschirmt, was zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Atomkerne im NMR-Spektrum führt. Durch Vergleich mit anderen Substanzen erkennt man, dass die chemische Verschiebung von Kernen in ähnlicher chemischer Umgebung ähnlich ist. Man erhält also Bereiche der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum, die für Einfach-, Doppel-, Dreifachbindungen oder aromatische Systeme charakteristisch sind, was man aber mit diesen Bindungen genau meint, bleibt offen.

Um den Begriff der chemischen Bindung besser fassen zu können, kann man quantenchemische Verfahren wie die VB- oder MO-Methode anwenden, welche auf der nicht observablen Wellenfunktion beruhen, aber der Vorstellung des Chemikers von chemischer Bindung oder freien Elektronenpaaren schon relativ nahe kommen.

Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF ist auch aus dem experimentell bestimmmbaren Betragsquadrat der Wellenfunktion zugänglich und kommt dem Lewis-Modell erstaunlich nahe. Man erhält mit Hilfe der ELF Informationen darüber, wo Elektronen im Molekül bevorzugt antiparallel vorliegen, dass heißt, wo Elektronenpaare zu erwarten sind und wo eher nicht. Dadurch ergibt sich aus der ELF das Lewis-Modell der bindenden und freien Elektronenpaare, sie lässt sich somit hervorragend mit der chemischen Vorstellung von Bindung vereinbaren. Die Elektronenlokalisierungsfunktion erlaubt weiterhin, die Zahl der Elektronen in den Bereichen des Moleküls, die Bindungen oder freien Elektronenpaaren entsprechen, im Mittel anzugeben, so dass man leicht erkennen kann, um welche Bindungsart (Einfach-, Doppelbindung, und so weiter) es sich handelt.

Ziel dieser Arbeit war es, neue und auch bekannte (Hydrogen)Polyphosphid-Anionen, Hydro-*closo*-borat-Anionen sowie Amide in flüssigem Ammoniak darzustellen und diese mittels Röntgenstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Basierend auf der ELF-Theorie sollten die chemischen Bindungen und freien Elektronenpaare in molekularen (Hydrogen)Polyphosphiden und Hydro-*closo*-boraten charakterisiert werden, um dadurch einen tieferen Einblick in die Bindungssituation dieser Spezies zu gewinnen.

Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung der (Hydrogen)Polyphosphide, Hydro-*closo*-borate und Amide findet sich in den Einführungen der jeweiligen Kapitel.

2 Allgemeiner Teil

2.1 *Apparatives und Arbeitstechniken*

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Neben den Standardarbeitsmethoden der Chemie^[14] erfordern manche Substanzen aufgrund ihrer Reaktivität mit Luftbestandteilen – vor allem ist hier die Reaktionsfreudigkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser zu nennen – besondere Geräte und Arbeitsweisen, die strikten Ausschluss von Luft ermöglichen. Diese Techniken sind zum Teil schon beschrieben^[14], wurden aber in den letzten Jahrzehnten noch stark verbessert, so dass heute allgemein von modifizierter Schlenk-Technik gesprochen wird. Bei Arbeiten mit THF, deuterierten Lösungsmitteln und anderen nicht temperaturempfindlichen Substanzen, wurden gasdichte Hamilton-Spritzen (Hamilton) und Edelstahlkanülen (Popper & Sons Inc.) verwendet.^[15;16]

Je nach Anforderungen stand ein mit Argon 4.8 (Reinheit 99.998%, Messer Griesheim) betriebener Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching) oder eine evakuierbare Schutzgasanlage (Abbildung 2) zur Verfügung. Als Schutzgas fand Argon 4.6 (Messer Griesheim) Verwendung, welches sukzessive in Adsorptionstürmen über Blaugel (VWR International), Kaliumhydroxidschuppen (VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel-de Haën) und Sicapent[®] (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial mit Indikator, VWR International) getrocknet wurde; anschließend wurde es über 750 bis 850 °C heißen Titanschwamm geleitet, um Fremdgasspuren (wie O₂, N₂) zu entfernen. Das so gereinigte Argon kann über die Abgriffe der Schutzgasanlage entnommen werden.

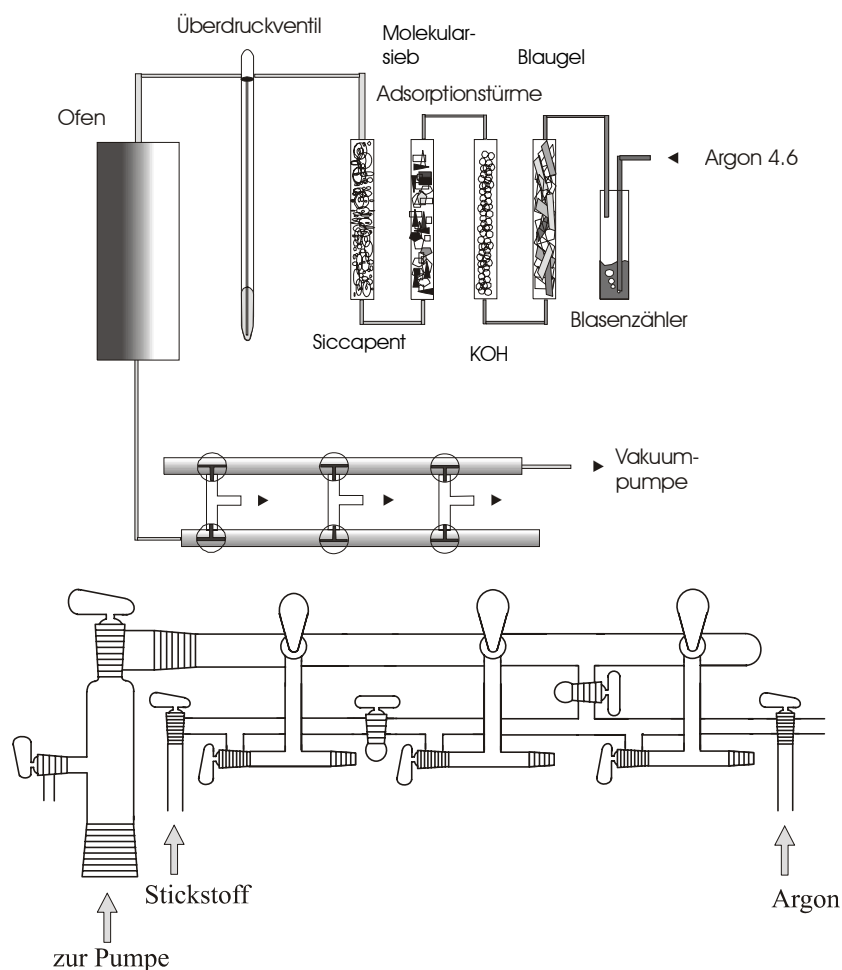


Abbildung 2: Evakuierbare Schutzgasanlage

Das zwischengeschaltete Quecksilberüberdruckventil gleicht Druckschwankungen im System aus, über einen Blasenzähler wird der Argondurchfluß kontrolliert.

Als Reaktionsgefäße wurden Schlenkrohre, gegebenenfalls mit Ansatz zum Abfüllen von Pulvern in Markröhrchen, und U- beziehungsweise H-Rohre aus Duranglas (Fritte mit Porosität 3) (Abbildung 3) verwendet, die über Glasschliffverbindungen (NS14.5 beziehungsweise NS29) an die Schutzgasanlage angeschlossen werden konnten. Als Dichtungsmittel für Schliffverbindungen, -kappen oder -hähne wurde Ramsay-Fett (weich, maximale Arbeitstemperatur 30 °C, Leybold) oder Schmierpaste KEL[®]-F (Roth) verwendet.

Vor Beschickung der Reaktionsgefäße wurden diese – zur Entfernung letzter Spuren Feuchtigkeit – unter dynamischem Vakuum ausgeheizt und nach dem Erkalten mit Argon gespült; diese Prozedur wird zweimal wiederholt.

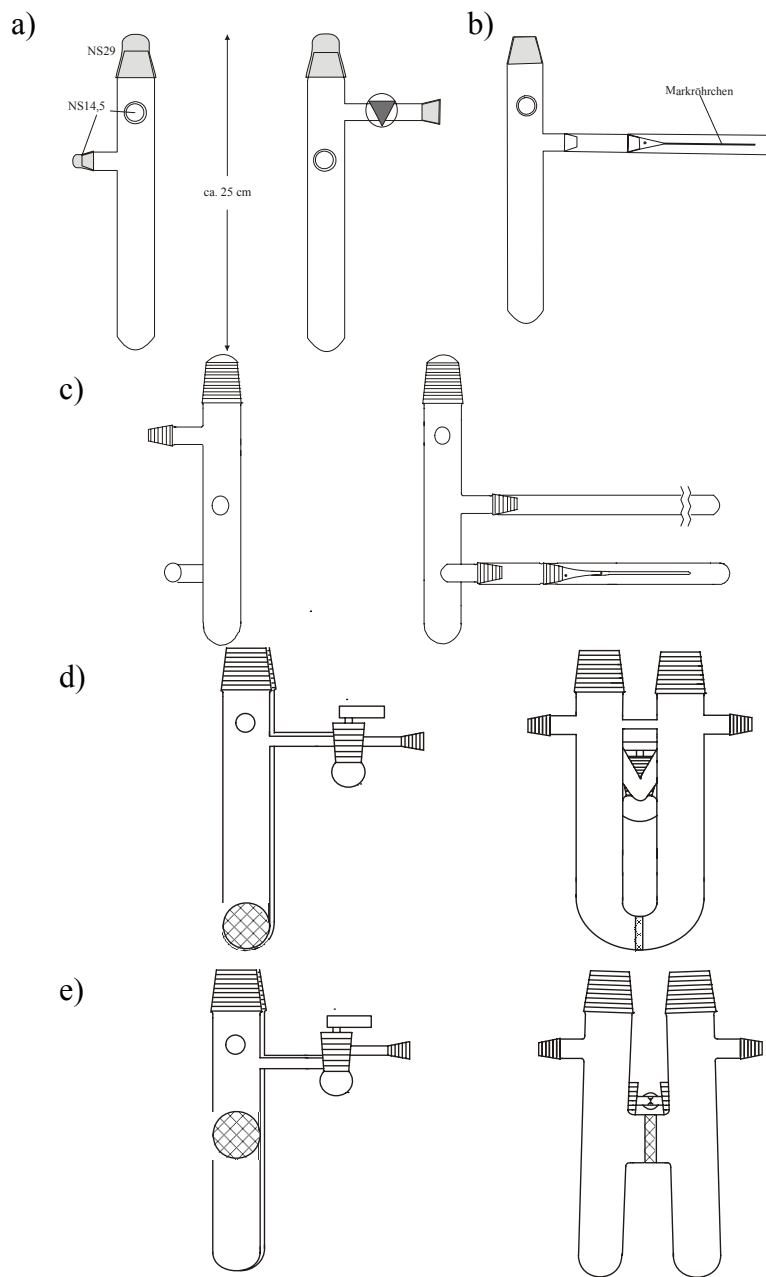


Abbildung 3: Verwendete Schlenkrohre (a), mit Markrohransatz (b), Umfüllapparatur (c), U-Rohre (d) und H-Rohre (e)

Die Druckmessung im Druckbereich von 10^{-3} bis 10^3 mbar wurde mit einem Wärmeleitungsmanometer (Pirani, Leybold TR211) vorgenommen, die Vakuumerzeugung erfolgte mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Saskia PK 4D, Ilmvac).

2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiger Ammoniak wurde bei einigen Reaktionen als Lösungsmittel oder Reagenz verwendet. Der Siedepunkt von Ammoniak unter Normaldruck beträgt -33.42 °C .^[17] Zur Entfernung letzter Spuren Wasser wird gasförmiges Ammoniak (Linde AG) in eine mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle auf Natrium aufkondensiert und so gelagert. Um Reaktionsgefäße mit flüssigem Ammoniak zu beschicken wird das Reaktionsgefäß in einem Isopropanol/Trockeneisbad oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert und das trockene Ammoniak aus dem Vorratsgefäß einkondensiert, wobei unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff das Kühlbad des Vorratsgefäßes nicht entfernt werden soll. Zum Abfangen von Druckschwankungen wird wiederum ein Quecksilberüberdruckventil verwendet (Abbildung 4).

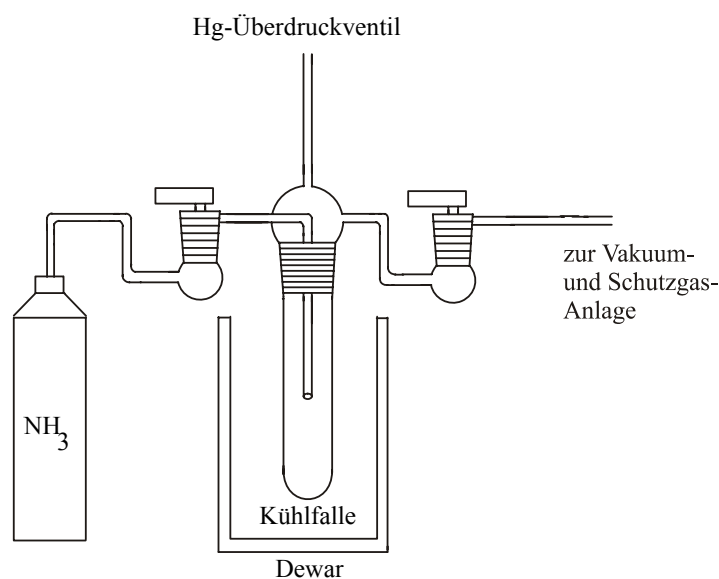


Abbildung 4: Schematische Abbildung einer Anlage zur Trocknung und Lagerung von Ammoniak.

2.1.3 Lösungsmitteltrocknung

Als weiteres Lösungsmittel neben flüssigem Ammoniak wurde Tetrahydrofuran (THF, Sigma) verwendet, das unmittelbar vor Verwendung über Natrium unter Argonatmosphäre destilliert wurde. Zur Indikation eines ausreichenden Trocknungsgrades wurde Benzophenon verwendet.

2.2 Analytik

2.2.1 IPDS – Imaging Plate Diffraction System und Einkristallpräparation

Konnten aus Reaktionsgefäßen Kristalle isoliert werden, so wurden diese mit Hilfe der Röntgenbeugung am Einkristall strukturell charakterisiert.

Alle Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem IPDS der Firma Stoe (Abbildung 5) durchgeführt. Die von einer Molybdänanode erzeugte weiße Röntgenstrahlung lässt man einen geeignet orientierten Graphiteinkristall passieren, so dass „monochromatische“ K_{α} -Strahlung erhalten wird. ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $\bar{\lambda} = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Kühlung des Kristalls während der Messung erfolgte mit einer Vorrichtung der Firma Oxford Cryosystems (Cryostream Controller 700).

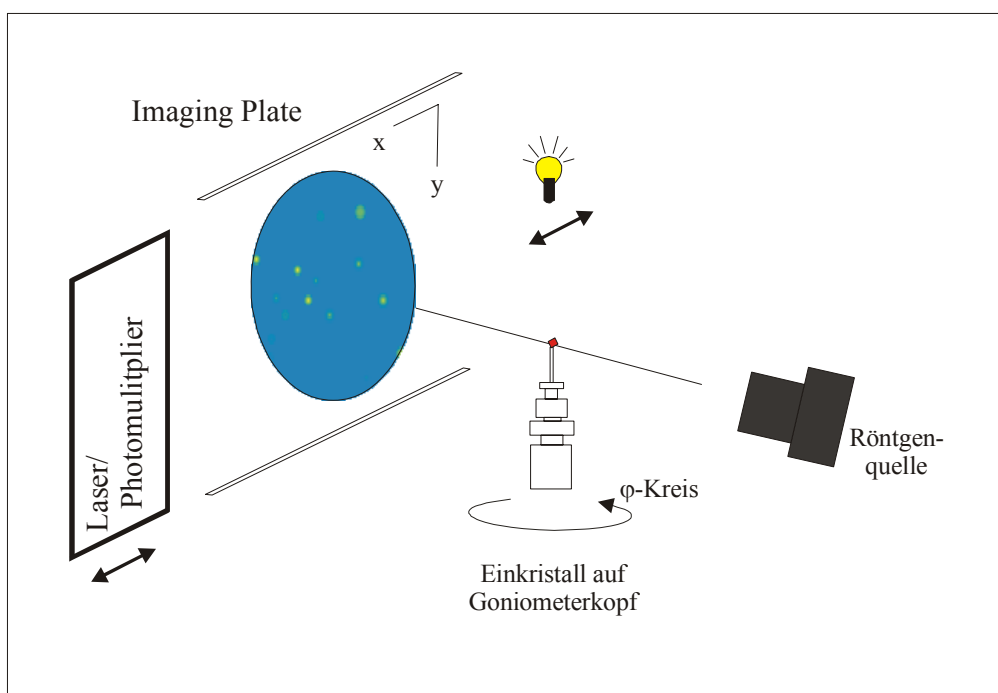


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des IPDS I

Auf das Prinzip der Röntgenbeugung wird nicht gesondert eingegangen, da es in vielen Büchern nachgelesen werden kann.^[18-21] Lediglich die Bestimmung der Reflexlagen und Messung ihrer Intensität mit Hilfe der Imaging Plate sei kurz erläutert.

Die Oberfläche der Imaging Plate ist mit Europium(II)-dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet. Trifft der Röntgenstrahl auf, so wird Europium(II) zu Europium(III) oxidiert, das frei werdende Elektron bildet ein F-Zentrum, womit ein latentes Bild entstanden ist.

Anschließend werden die F-Zentren mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) bestrahlt, Europium(III) wird unter Fluoreszenz zu Europium(II) reduziert; die Intensität und Position der Fluoreszenz wird mit einem Photomultiplier bestimmt. Nach dem Löschen der Imaging Plate mit weißem Licht steht sie für die nächste Aufnahme bereit.

Dieses Oxidations/Reduktionsmodell der Lumineszenz des $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$ -Systems wurde vor kurzem angezweifelt,^[22] stattdessen ist die Lumineszenz auf die Generierung von Farbzentren, Cl-Exitonen und Sauerstoffdefekte zurückzuführen.

Da die untersuchten Kristalle nicht nur oxidations- und feuchtigkeitsempfindlich, sondern auf Grund ihres Ammoniakgehalts zum Teil auch thermolabil waren, wurde zu deren Präparation eine speziell dafür entwickelte Technik angewandt (Abbildung 6).^[23;24] Zur Anbringung der Kristalle auf dem Goniometerkopf wurde das Crystal Cap-System (Hampton Research) verwendet.

Als „Klebstoff“ und Schutzmedium für den Kristall kam ein röntgenamorphes, transparentes, bei Temperaturen unter -40 °C hinreichend zähes Perfluorpolyetheröl (Ausimont, Galden HT 230, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen, oxidiert und polymerisiert) zum Einsatz, um den darin aufgenommenen Kristall während der gesamten Isolation und Messdauer zu fixieren. Die Überführung von Kristallen aus gekühlten Reaktionsgefäßen in das vorgekühlte Öl auf dem Objektträger erfolgte mit einem Mikrolöffel. Durch ein Stereomikroskop konnte die Qualität des Kristalls beurteilt werden.

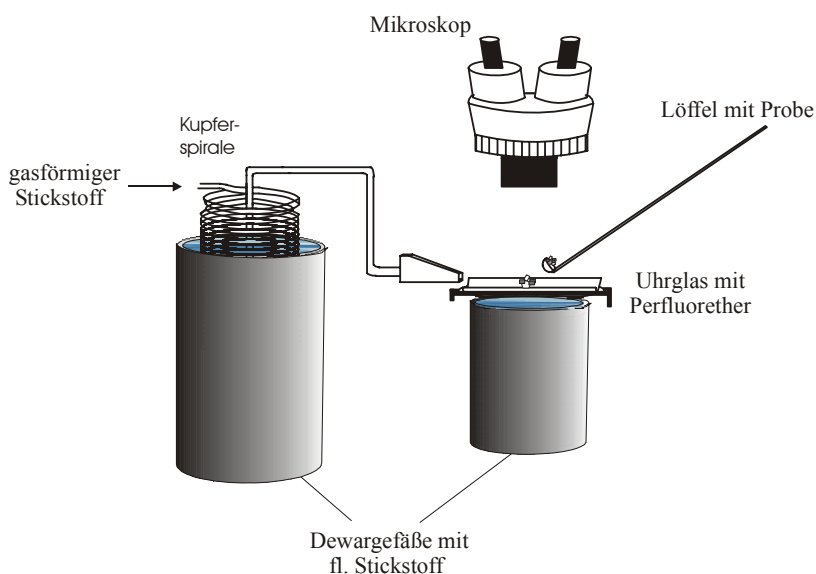


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Einkristallpräparation.

2.2.2 Pulverdiffraktometrie

Eine Überprüfung auf Phasenreinheit kann einfach per Pulverdiffraktometrie vorgenommen werden. Ein Problem tritt auf, wenn gut kristalline Substanz neben amorphem Feststoff vorliegt, so dass Phasenreinheit nur vorgetäuscht wird. Ein entsprechendes Gerät der Fa. STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Typ STADI P, stand zur Verfügung. Ein Markröhrchen, das die fein gepulverte Substanz enthält, wird in den germanium-monochromatisierten Strahlengang mit $\text{Cu K}\alpha_1$ –Strahlung ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) gebracht. Aus der regellosen Anordnung vieler Kristallite ergeben sich beim Durchstrahlen stets Netzebenen in Reflexionsstellung, so dass man einen Datensatz für die jeweilige Substanz mit charakteristischen Reflexen erhält. Bei bereits bekannten Verbindungen kann mit Hilfe eines Datenbankabgleichs (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)^[25] die Verbindung identifiziert und mögliche Verunreinigungen festgestellt werden. Die Messanordnung ist in Abbildung 7 gezeigt.

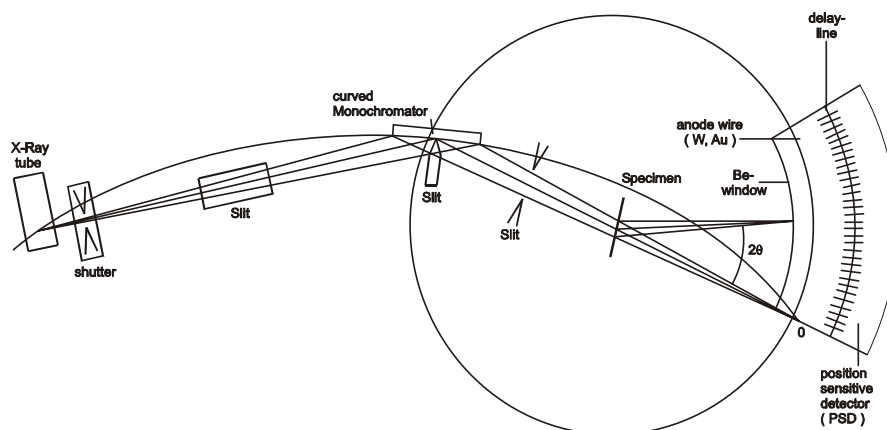


Abbildung 7: Schematischer Aufbau und Strahlengang des Stoe Stadi P Diffraktometers.

2.2.3 NMR – Spektroskopie

2.2.3.1 NMR-Spektren in flüssiger Phase

Zur Aufnahme von NMR-Spektren stand ein Multikern Avance Bruker Spektrometer (^1H : 400 MHz) mit temperierbarem Probenkopf zur Verfügung.

Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel (^1H – extern, TMS) beziehungsweise auf 85%ige ortho-Phosphorsäure (^{31}P) als externem Standard.

Die deuterierten Lösungsmittel d^8 -THF, d^6 -DMSO und d^7 -DMF wurden von Deutero GmbH bezogen und vor dem Abfüllen der Probe mittels Kanülentechnik^[15;16] unter Argon im NMR-Rohr vorgelegt.

In flüssigem Ammoniak gelöste Substanzen werden mit einer von Trockeneis gekühlten Edelstahlkapillare (ERC, 1.0 mm Innendurchmesser) in abschmelzbare, dickwandige NMR-Röhrchen (Wilmad Glass Company) überführt (Abbildung 8). Hierzu werden Schlenkrohr und der NMR-Röhrchenanschluß (Abbildung 8, rechts) mit je einem Gummiseptum verschlossen (Suba-Seal, Aldrich), die Kanüle eingestochen, mit Argon gespült und durch das zweite Septum eingestochen. Im NMR-Rohr muss die Kapillare deutlich unter den Kühlbadspiegel reichen. Dann wird die Kanüle im Schlenkrohr in die Lösung eingetaucht.

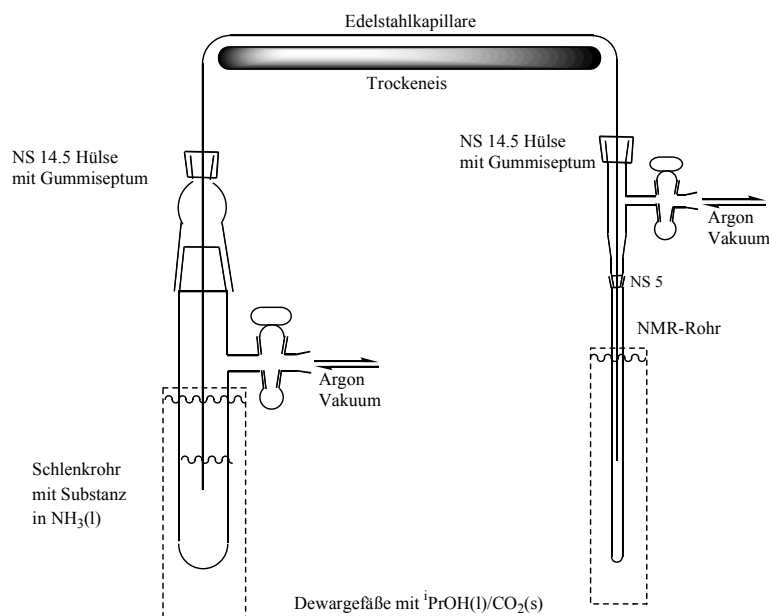


Abbildung 8: Substanzüberführung in ein NMR-Röhrchen

Man baut im Schlenkrohr den üblichen Argon-Überdruck auf, im NMR-Rohr generiert man einen geringen Unterdruck. So wird die Lösung problemlos ins NMR-Röhrchen gedrückt.

Es ist dringend darauf zu achten, dass die Lösung nicht höher als 5 cm im NMR-Rohr steht.

Hat man genug Lösung im NMR-Rohr, so zieht man die Kanüle zunächst aus der Lösung des Schlenkrohres heraus, dann zieht man die Kanüle im NMR-Rohr so weit nach oben, dass sie ebenfalls nicht mehr in die Lösung eintaucht, aber sich die Spitze noch unterhalb des Kühlbadspiegels befindet. Dann wird die Kanüle ganz aus dem Schlenkrohr herausgezogen, wobei noch etwas Lösung aus ihr herausspritzen kann.

Hat man noch zuviel Lösung im NMR-Rohr, so schiebt man nun die Kapillare im NMR-Rohr langsam tiefer, bis ausreichend Lösung in die Atmosphäre abgeführt worden ist.

Kapillare und Gummisepten werden entfernt, mit Aceton gespült und getrocknet. Die Kapillaren werden im Trockenschrank gelagert.

Das NMR-Rohr wird dann unter Argon abgeschmolzen und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Messung gelagert, zusätzlich sollte in einer Ultratiefkühltruhe (C340 Premium von New Brunswick Scientific) das Löslichkeitsverhalten bei tieferen Temperaturen studiert werden. Dies ist vor allem bei den hier aufgenommenen Phosphorspektren nötig, da die chemische Verschiebung von ^{31}P eine erkennbare Konzentrationsabhängigkeit aufweist, die einige ppm betragen kann (Dr. Burgemeister, pers. Mitteilung).

Der Transport der NMR-Röhrchen zum NMR-Spektrometer erfolgt in von Trockeneis umgebenen Glasröhrchen möglichst schnell, um Eisbildung am NMR-Rohr und Niederschläge auszuschließen.

2.2.3.2 ^{31}P -MAS-NMR Spektroskopie am Festkörper

Die ^{31}P -MAS-NMR-Experimente wurden an einem Bruker Avance DSX Spektrometer von Dr. Schmedt auf der Günter, LMU München durchgeführt, welches mit einer kommerziell erhältlichen 4 mm MAS-NMR Dreifach-Resonanzsonde ausgestattet war. Die Stärke des Magnetfeldes betrug 11.75 T, was einer ^{31}P -Resonanzfrequenz von 202.54 MHz entspricht. Die Spektren wurden durch Einzelpulsanregung erhalten. Um Abweichungen der MAS-Frequenz auf ein Intervall von zwei Hz für die Dauer des Experiments zu begrenzen, wurde eine kommerziell erhältliche, pneumatische Regeleinheit eingesetzt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung beziehen sich auf 85%ige Phosphorsäure als externem Standard und werden auf einer Entschirmungsskala angegeben. Die Wiederholungsrate der Experimente betrug 64 s, es wurden 16 Transienten pro ^{31}P -NMR-Spektrum akkumuliert. Die Simulationen der Parameter der chemischen Verschiebung wurden durch Minimierung der quadrierten Differenzen zwischen Experiment und Simulation mit den SIMPSON MINUIT Routinen durchgeführt, wobei die gleichen Konventionen für die chemische Verschiebung wie in SIMPSON verwendet wurden.^[26;27]

2.3 Verwendete Computerprogramme

2.3.1 Röntgenographie

Die Datensammlung, -integration- und -reduktion der Einkristalldatensätze wurde mit dem Softwarepaket des Diffraktometerherstellers STOE & CIE vorgenommen.

Aus den Orientierungsaufnahmen wurden mit den Programmen INDEX und CELL das Kristallsystem und die Gitterparameter bestimmt, anschließend ein Intensitätsdatensatz aufgenommen, mit ABSENT die jeweils geltenden Auslöschungsbedingungen identifiziert und der Datensatz nach Festlegung der Profilkurve und der Mosaizität integriert.

Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit einem least square-Verfahren gegen F_o^2 verfeinert. Diese Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Shex97 durchgeführt^[28;29], zur Visualisierung diente das Programm Diamond.^[30]

Auf Grund der Präparationsmethode sind die Kristalle meist von einem Öltropfen umhüllt, so dass deren Form oft nicht mehr deutlich erkennbar ist. Eine numerische Absorptionskorrektur der Datensätze mit den X-Red/X-Shape-Programmen war deshalb nur in solchen Fällen möglich^[31;32] wo genügend äquivalente Reflexe zur Simulation des Kristalls zur Verfügung standen. Eine alternative Absorptionskorrektur wurde deshalb anhand des (an)isotrop verfeinerten Modells, welches alle Nichtwasserstoffatome enthielt, vorgenommen. Für dieses empirische Verfahren wurde der DIFABS-Algorithmus verwendet, welcher als Programm DELABS im Programmpaket PLATON enthalten ist.^[33]

Die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen erfolgte mit dem Programm WinXPOW.^[25]

2.3.2 NMR-Spektroskopie

Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde das Programmpaket „Win-NMR“ von Bruker verwendet.

3 Spezieller Teil

3.1 Ausgangssubstanzen

3.1.1 Alkali- und Erdalkalimetalle

3.1.1.1 Darstellung von Rubidium und Cäsium

Die Darstellung erfolgte nach Hackspill.^[34] In einem Edelstahlzylinder wurden 30 g fein zerriebenes CsCl oder RbCl (178 mmol, beziehungsweise 248 mmol), welches bei 300 °C vorgetrocknet worden war und 21 g Ca beziehungsweise 30 g (524 mmol beziehungsweise 749 mmol, 3eq) eingewogen und in Schichten eingefüllt. Dabei ist Klopfen und Rütteln wegen dann erfolgreicher Entmischung zu vermeiden. Dieser Zylinder wurde mit Glaswolle verschlossen, um das Herausspritzen von Alkalimetall während der Reaktion zu verhindern, anschließend in die mehrfach mit Königswasser gespülte Glasapparatur (Abbildung 9) eingebracht und über Nacht bei 500 °C (Röhrenofen) am dynamischen Vakuum getrocknet.

Anschließend wurde mit einer Rate von 50 °C/h aufgeheizt. Bereits ab einer Temperatur knapp unter 600 °C konnte abgeschiedenes Cäsium oberhalb des seitlichen Ansatzes beobachtet werden. Nach Erreichen von 850 °C wurde die Temperatur für zwei bis drei Stunden gehalten. Das sich im seitlichen Rohr sammelnde Cäsium wurde mit der Bunsenbrennerflamme nach unten getrieben. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Apparatur mit Argon geflutet und die Ampulle abgeschmolzen.

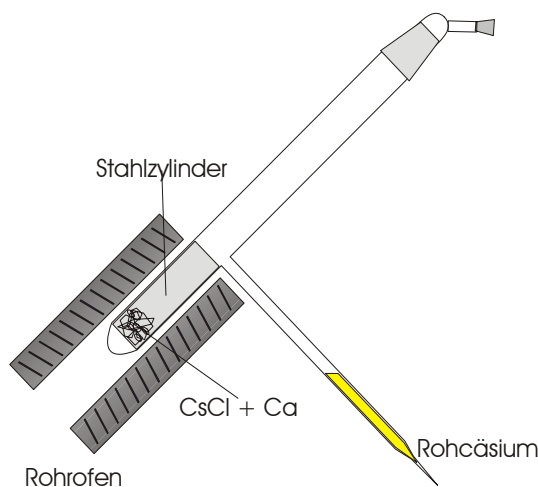


Abbildung 9: Apparatur zur Darstellung von Rb und Cs

3.1.1.2 Destillative Reinigung von Kalium, Rubidium und Cäsium

Um Verunreinigungen wie Alkalimetalloxid oder Calcium aus den Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium zu entfernen, schloss sich eine Destillation mit einer speziellen Glasapparatur an (Abbildung 10). Lithium kann nicht in Glasgeräten destilliert werden, da es das Glas bereits unterhalb seines Schmelzpunktes angreift. Die Destillation von Natrium in einer Glasapparatur kann keinesfalls empfohlen werden.

Die unter Schutzgas eingebrachte und geöffnete Rohalkalimetallampulle wurde durch Erhitzen und Evakuieren entleert und wieder entfernt. Nachdem man bei a) unter Argon abgeschmolzen hat, wird das Alkalimetall im dynamischen Vakuum in den zweiten Kolben übergetrieben. Nun wird bei b) unter Argon abgeschmolzen. Anschließend kann das Alkalimetall in den eigentlichen Harfenteil im dynamischen Vakuum destilliert werden. Nach Drehen der Harfe kann es die Ampullen hinein fließen, welche unter Argon abgeschmolzen und aufbewahrt werden.

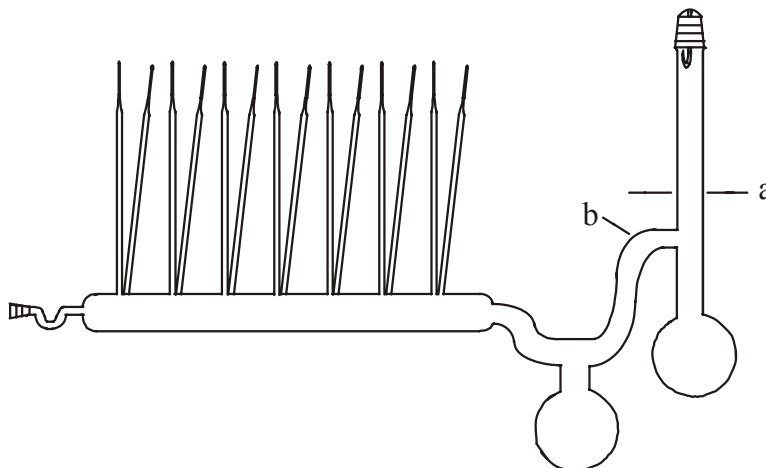


Abbildung 10 zeigt eine Destillationsapparatur für die Alkalimetalle K, Rb, Cs.

3.1.1.3 Destillative Reinigung von Lithium, Natrium, Calcium, Strontium und Barium

Um Metalle wie Li, Na, Ca, Sr und Ba, die bereits bei niedrigen Temperaturen Glas und Quarzglas angreifen beziehungsweise zu hohe Schmelzpunkte und Siedepunkte aufweisen, destillativ aufreinigen zu können, wurde eine Destillationsapparatur aus Stahl (Ferrotherm 4742, X10CrAlSi 18) aufgebaut. Die Apparatur besteht aus einem Destillationszylinder aus Edelstahl (Abbildung 11), einem Kühlfinger aus Edelstahl, einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle, einem Penning- sowie einem Pirani-Vakuummeter, einer Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Abbildung 12 zeigt eine Photographie der gesamten Apparatur.

In dem bei mehr als 500 °C am dynamischen Hochvakuum ausgeheizten Metallzylinder wird am Boden ein Tantaltiegel mit dem zu destillierenden Metall im Handschuhkasten vorgelegt. Der Tantaltiegel verhindert, dass die zu destillierenden Metalle den heißen Stahl angreifen. Über Kleinflanschbauteile wird der Zylinder mit einem Kühlfinger und einem Hochvakuum-KF-Ventil im Handschuhkasten verschlossen. Anschließend wird dieses Bauteil an die Kühlfalle mittels eines flexiblen Balgenschlauches angeschlossen und nach der üblichen Vorgehensweise Hochvakuum angelegt, wobei dieses besser als 10^{-6} mbar werden sollte, nachdem die Kühlfalle gekühlt wurde. Der Kühlfinger wird mit Wasser gekühlt.

Anschließend kann mit dem Heizen begonnen werden, die für die einzelnen Metall benötigten Temperaturen und Destillationszeiten können der Literatur entnommen werden.^[14] Nachdem die Destillation abgeschlossen ist, wird das verschlossene Destillationsrohr in den Handschuhkasten verbracht, wobei die Kühlwasserzu- und -ableitung gründlich mit Aceton und Pressluft getrocknet werden muss. Im Handschuhkasten wird der Zylinder geöffnet, und das gereinigte Metall vom Kühlfinger abgenommen. Verfärbtes Destillat sollte verworfen werden, hier handelt es sich meist um Nitride. Verwendet man Keramikmesser und -spatel, so können die Metalle frei von ferromagnetischen Verunreinigungen gewonnen werden.

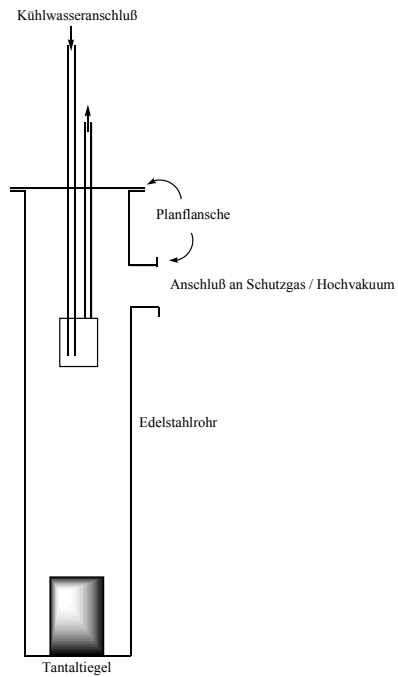


Abbildung 11 zeigt eine schematische Zeichnung des Metalldestillationszylinders.



Abbildung 12: Photographie der Anlage zur Metalldestillation. Rechts unten befindet sich die Vor- und Turbomolekularpumpe, links der Metalldestillationszylinder im Ofen.

3.1.2 Darstellung von Bortrisulfid B_2S_3 – Verwendung graphitisierter Quarzglasampullen

Die Darstellung erfolgt wie in der Literatur beschrieben in graphitisierten Quarzglasampullen,^[35] unbehandeltes Quarzglas kann nicht verwendet werden, da die Bor-Schwefel-Mischung bereits bei 400 °C zur Zerstörung der Ampulle führt. Deshalb wird eine Quarzglasampulle der gewünschten Größe vorbereitet und mehrfach mit 40%iger Flusssäure gespült. Am besten lässt man über Nacht stehen. Anschließend wird die Flusssäure entfernt und mit Calciumchloridlösung als Calciumfluorid gefällt.

Die Ampullen werden gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Anschließend gibt man einige Tropfen Aceton p.a. in die Ampulle und erhitzt mit der Knallgasflamme. Das Aceton zersetzt sich unter Ausbildung einer dünnen Graphitschicht. Dieser Vorgang sollte mehrere Male wiederholt werden, um der Graphitschicht eine gewisse Dicke zu verleihen. Anschließend sollte die Ampulle mit den Edukten beschickt und abgeschmolzen werden, da eine längere Lagerung der graphitisierten Ampullen zum Abblättern des Graphites führt. Der Abschlammvorgang selbst gestaltet sich schwierig und sollte einige Male geübt werden, da das graphitisierte Glas aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Graphits kaum zu schmelzen ist und somit häufig dünne Kapillaren beim Abschlamm der Ampullen verbleiben.

Das so gewonnene Bortrisulfid wurde mit H_2Te umgesetzt, um ein Bortellurid darzustellen. Es tritt eine Reaktion ein, allerdings beobachtet man lediglich das Entstehen von H_2S und Tellur, was olfaktorisch und röntgenographisch überprüft wurde. Daneben liegt vermutlich amorphes Bor vor.

3.1.3 Darstellung von Tellurwasserstoff TeH_2

Tellurwasserstoff TeH_2 (m.p. $-49\text{ }^\circ\text{C}$, b.p. $-2\text{ }^\circ\text{C}$) wurde unter Schutzgas durch Einwerfen von Al_2Te_3 – alternativ können auch die Alkalimetalltelluride verwendet werden – in 10%ige Salzsäure hergestellt, über CaCl_2 und P_4O_{10} getrocknet und in einer Kühlfalle aufgefangen.^[14]

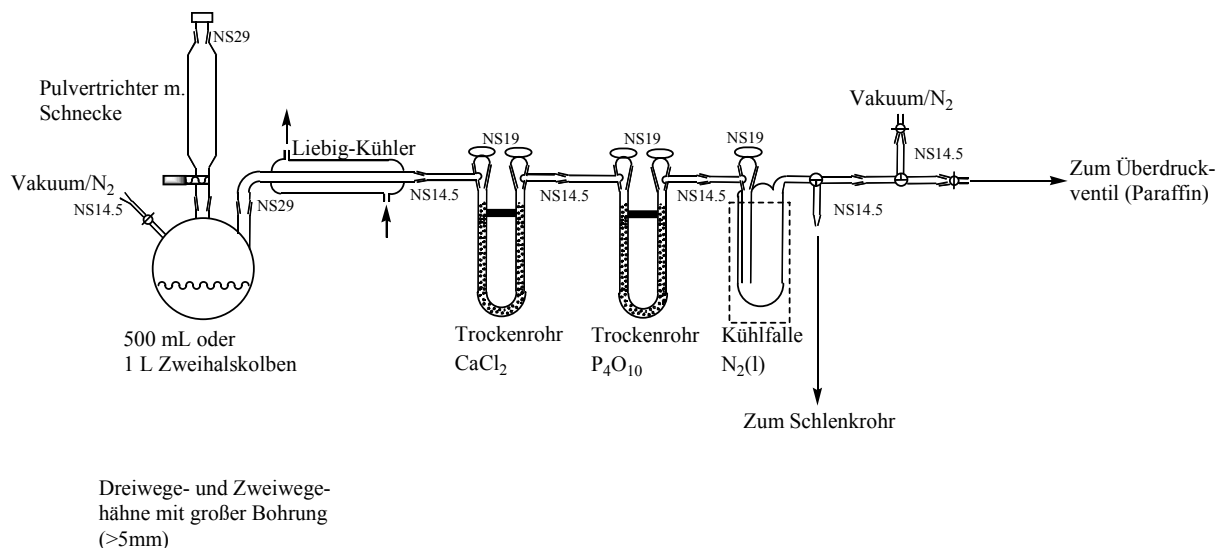


Abbildung 13: Schematische Zeichnung der Anlage zur H_2Te -Darstellung

Aus dieser wurde der Tellurwasserstoff in mit flüssigem Stickstoff oder mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte, mit Edukten beschickte Schlenkrohre destilliert. Diese wurden langsam auf Raumtemperatur erwärmt, um gegebenenfalls Reaktionen in Gang zu setzen. Gasförmiger Tellurwasserstoff zerfällt über $20\text{ }^\circ\text{C}$ in die Elemente, daher sollte unterhalb dieser Temperatur gearbeitet werden. Die Lichtempfindlichkeit von Tellurwasserstoff ist nicht endgültig geklärt, reines H_2Te soll lichtstabil sein.

3.1.4 Darstellung der Alkalimetalltelluride M_2Te ($M = Na, K, Rb, Cs$)

Im Folgenden sei die Darstellung von Na_2Te stellvertretend für die anderen Alkalimetalltelluride beschrieben. In ein mehrfach im dynamischen Vakuum ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 860 mg dreifach geseigertes Natrium (37 mmol) vorgelegt, die in etwa 15 mL flüssigem Ammoniak gelöst wurden. Zu dieser Lösung gibt man langsam und in kleinen Portionen 2.39 g Tellurpulver (18.7 mmol). Bei zu schneller Zugabe geht das flüssige Ammoniak schlagartig in die Gasphase über. Gegebenenfalls kann mit einem gut getrockneten Glasspatel digeriert werden.

Während des Eintragens des Tellurs fällt bereits ein kleiner Teil des Na_2Te als weißer Niederschlag aus der noch blauen Lösung aus. Nach einiger Zeit – zum Teil auch schon während der Reaktion – ändert sich die Farbe der Lösung von blau über violett nach grün und schließlich gelb. Das Ammoniak wird abgezogen, die Reinheit der erhaltenen Alkalimetalltelluride wurde röntgenographisch überprüft, nachdem kleine Mengen etwa eins zu zehn mit Glaspulver verdünnt und in 0.3 mm Markröhrchen abgefüllt worden waren.

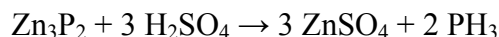
Die Alkalimetalltelluride wurden in verschiedenen Ansätzen mit Borhalogeniden wie BBr_3 bei Temperaturen von 500-1000 °C umgesetzt, um Bortelluride zu erhalten. Dies führte aber bisher nur zu den Alkalimetallhalogeniden und einer oder mehreren meist amorphen Substanzen, so dass im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen wird.

3.1.5 Alkalimetallpolyphosphide

Die Alkalimetallhexaphosphide, -heptaphosphide und -undecaphosphide wurden in Duranglas mit 10 % Alkalimetallüberschuß in befriedigender Reinheit dargestellt. Wurden höhere Reinheitsansprüche benötigt, so erfolgte die Darstellung in Tantalampullen. Die Tantalampullen wurden zuvor auf die benötigte Länge gekürzt, an einem Ende mit einem Schraubstock zugequetscht und mit einer Lichtbogenschweißapparatur dort versiegelt. Anschließend wurden sie in 40%iger Flusssäure, konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gereinigt und bei 900 °C getrocknet. Die Edukte werden, gegebenenfalls als Pille gepresst, eingefüllt, die Ampulle zugequetscht und mit dem Lichtbogenschweißgerät unter Argon verschlossen.

3.1.6 Darstellung von Monophosphan(3) PH₃

Die Darstellung von Monophosphan(3) (m.p. –134 °C, b.p. –87,7 °C) erfolgt einfach durch Umsetzung von 80%igem Zinkphosphid und verdünnter Schwefelsäure (z.B. 40 %) im Überschuss nach folgender Gleichung.^[14]



Allerdings entsteht bei dieser Reaktion ein Gasgemisch, welches auch Diphosphan(4) enthält und für die spontane Entflammbarkeit des Rohproduktes sorgt. Bei der Umsetzung entstehen auch geringe Mengen an Wasserstoff. Somit ist vor Versuchsbeginn die Anlage (Abbildung 14) auf Dichtheit zu überprüfen, um exothermen Reaktionen des Diphosphan(4) mit Sauerstoff vorzubeugen. Man achte darauf, dass kleine Quecksilberrückschlagventile nicht evakuiert werden, es kann zu Lufteinbruch und bei Anwesenheit von Diphosphan(4) und Wasserstoff zur Knallgasexplosion führen, was bereits eine Apparatur vollständig vernichtete.

Als Schutzgas wird Stickstoff verwendet, da hiermit eine Gefahrenquelle – die Kondensation des Argons in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen – eliminiert werden kann. Es werden circa 80 g Zn₃P₂ (0.31 mol) eingesetzt und mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure in leichtem Überschuss umgesetzt. Im Labormaßstab soll die Schwefelsäure langsam unter Eiskühlung zugetropft werden, da die dunkle Suspension stark aufschäumen kann und dann in andere Apparaturteile hinein steigt. Die Darstellung erfolgt im PH₃-Eigendruck, wobei nicht kondensierbare Gase über ein Quecksilberüberdruckventil (D4, Z4) entweichen. Die Verweilzeit des Gasgemisches in den 400 – 450 °C heißen Pyrolyserohren P1 und P2 – regelbar über die Zutropfgeschwindigkeit – muss ausreichend lang sein, sonst enthält das PH₃ noch Spuren an Diphosphan(4) und entzündet sich an der Luft spontan.

Cave! Reines Monophosphan(3) ist völlig geruchlos. Es entzündet sich erst ab 150 °C spontan, zur Detektion und Quantifizierung (MAK-Kontrolle) von PH₃ in der Luft können Dräger-Prüfröhrchen eingesetzt werden.

In Kooperation mit der Chemischen Fabrik Wülfel, Hannover, hat es sich zur Beschleunigung der Zutropfgeschwindigkeit als zweckmäßig erwiesen, Schlangenpyrolyserohre mit größerer Oberfläche zu verwenden, um größere Phosphanmengen in kürzerer Zeit darstellen zu können. Derzeit wird die Möglichkeit

geprüft, vollständig auf Pyrolyserohre in der großtechnischen Darstellung zu verzichten und stattdessen ein Molekularsieb (Sylobead MS514, Grace GmbH & Co.KG, Worms) zur Entfernung höherer Phosphane und höhermolekularer Fremdgase einzusetzen.

Zu Beginn der Darstellung sind die Hähne Z3 geschlossen, Z4 geöffnet. D3 ist vollständig offen, D4 nur nach links und oben, so dass nichtkondensierbare Gase entweichen können. Man tropft nun langsam die Säure zu. Der Dreiwegehahn in der Zutropfeinrichtung kann in einer zukünftigen Version durch einen Zweiwegehahn ersetzt werden, die diagonale Verbindung ist nicht mehr nötig. Das reine Phosphan sammelt sich als weißer Feststoff in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle F1. Nachdem die Schwefelsäure vollständig zugetropft wurde, wird das Eisbad entfernt und man lässt noch etwa eine Stunde nachreagieren. Die Darstellung ist nun beendet, man legt D3 nach rechts um, so dass der Hahn nach oben und rechts offen ist. Zudem öffnet man Z3, damit weiteres Phosphan über ein Quecksilberrückschlagventil entweichen kann.

Nun erfolgt eine Destillation des Phosphans im Vakuum. Hierzu ist unbedingt Z4 zu schließen und zur Sicherheit D4 so zu stellen, dass nur horizontaler Durchgang möglich ist. D5 wird nun so gestellt, dass die Teile links davon evakuiert werden können. Man hüte sich davor, verunreinigte Atmosphäre aus dem Schlauchanschluss in die Fallen F1 und F2 gelangen zu lassen. Die Falle F2 wird nun ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt und die Kühlung von F1 entfernt, was die Destillation startet. Um das aufgereinigte Phosphan aus Falle F2 in ein Schlenkrohr mit flüssigem Ammoniak und den darin gelösten Substanzen einzuleiten, verwendet man die in Abbildung 16 gezeigte Anordnung. Man achte genauestens darauf, kein flüssiges Ammoniak in Richtung der Kühlfalle F2 zu drücken. Man setzt hierzu das System (also Falle F2 und das Schlenkrohr) unter Stickstoff und öffnet das Quecksilberrückschlagventil am Schlenkrohr, so dass Überdruck entweichen kann. Anschließend substituiert man zügig die Flüssigstickstoff-Kühlung der Falle F2 mit einer Trockeneis/Isopropanol-Kühlung. Es baut sich nun Druck auf, da das Phosphan in die Gasphase übergeht und durch den flüssigen Ammoniak strömt.

Um das Einleiten des Phosphans zu beenden, ersetzt man die Trockeneis/Isopropanol-Kühlung durch eine mit flüssigem Stickstoff und schließt sofort (!) den Hahn am Einleitungsrohr, da ansonsten flüssiges Ammoniak in Richtung der Kühlfalle F2 gedrückt wird. Man vergesse nicht, das Quecksilberrückschlagventil am

Schlenkrohr zu schließen. Vor dem Abbau und Reinigung der Apparatur – das Kaliumhydroxid kann gegebenenfalls mehrere Male verwendet werden – lässt man die Apparatur über Nacht unter Licht stehen. Der Abbau selbst ist im Stickstoffstrom vorzunehmen, wobei mit Flammenerscheinungen zu rechnen ist.

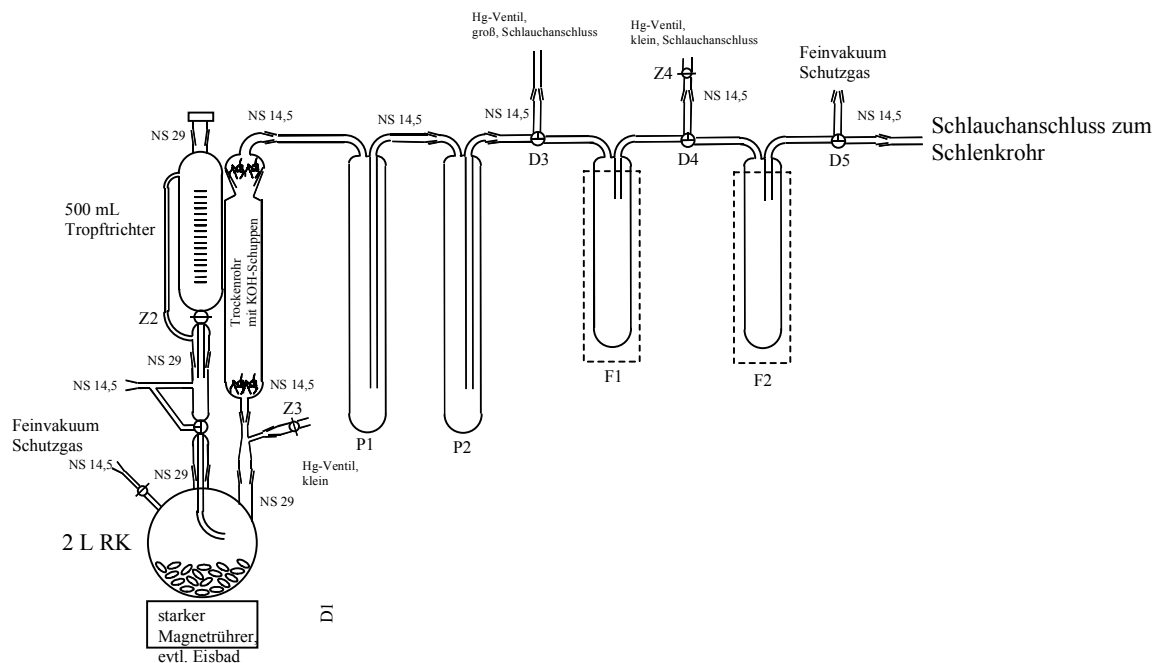
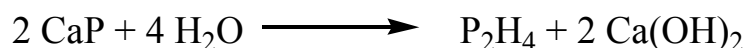
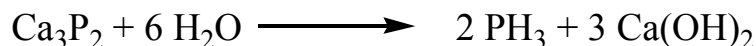


Abbildung 14 zeigt eine Schemazeichnung der PH_3 -Anlage.

3.1.7 Darstellung von Diphosphan(4) P₂H₄

Durch die Hydrolyse von Calciumphosphid (CaP) entsteht neben Monophosphan(3) PH₃ auch Diphosphan(4) P₂H₄ und Wasserstoff nach folgenden Gleichungen^[36]:



bzw.



Da sich Diphosphan(4) spontan an Luft entzündet, ist Sauerstoff streng auszuschließen, ansonsten führt dies wegen des bei der Hydrolyse auch entstehenden Wasserstoffes zur Knallgasexplosion. Reines Monophosphan(3) entzündet sich erst ab 150 °C an der Luft spontan.^[14;17] Diphosphan(4) ist lichtempfindlich; innerhalb weniger Minuten zersetzt es sich in Monophosphan(3) und in feste, gelbe Polyphosphide, welche wiederum die Disproportionierung des Diphosphans(4) katalysieren. Diphosphan(4) ist außerdem thermolabil, es zerfällt ab –30 °C. Auch Spuren von Quecksilber sollen die Zersetzung des Diphosphans(4) katalysieren, aus Sicherheitsgründen wurde aber nicht auf Quecksilberüberdruckventile verzichtet.^[36;37]

Die Hydrolyse von Calciumphosphid verläuft exotherm; deshalb wird die Synthese im Vakuum vorgenommen, um entstehendes Diphosphan(4) schnellstmöglich vom Ort seiner Bildung zu entfernen.

Monophosphan(3) (m.p. –134 °C, b.p. –87,7 °C) wird in Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, Diphosphan(4) (m.p. –99,0 °C, b.p. (extrapoliert) 63,5 °C) kondensiert bereits in Kühlfallen mit Isopropanol/Trockeneis.

Die Darstellung von Diphosphan(4) erfolgte mit einer modifizierten Apparatur nach Baudler^[14;36] (Abbildung 15) in einem vollständig abgedunkelten Labor unter schwachem Rotlicht (20 W).

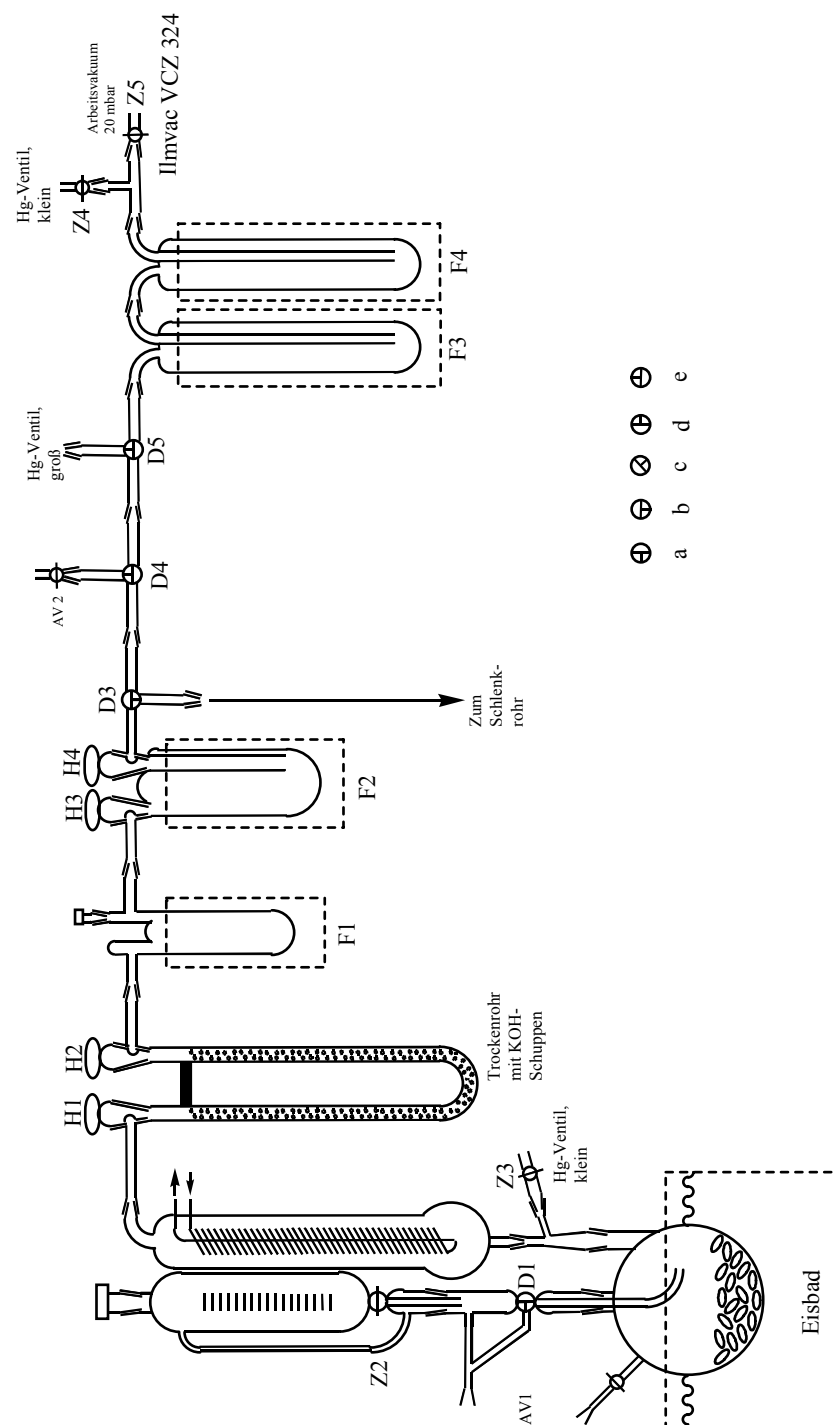


Abbildung 15: Diphosphan(4) - Apparatur

Das Calciumphosphid wurde von der Chemischen Fabrik Wölfel, Hannover bezogen. Auffällig ist die optische Heterogenität der erbsengroßen Stücke, so liegen rote neben grauen und schwarzen Partikeln vor. Der Analysenauszug gibt einen Gehalt

von mehr als 20% Ca_3P_2 an, der Rest sind Calciumoxid, -phosphit und -polyphosphat, der Gehalt an Magnesium, Silicium und Eisen wird mit kleiner als 5% angegeben.

Das verwendete deionisierte Wasser wurde zur Entfernung des gelösten Sauerstoffes refluxiert. Eine Entfernung der Gase durch mehrfaches Einfrieren von Wasser, kann wegen der Volumenzunahme des Wassers beim Gefrieren keinesfalls empfohlen werden, da es sehr häufig zur Zerstörung der Glasgeräte kommt.

Da Diphosphan(4) säureempfindlich ist müssen alle Glasgeräte, die mit Diphosphan(4) in Kontakt kommen, alkalisiert werden. Dazu legt man diese über Nacht in fünfprozentige Kaliumhydroxidlösung ein, spült kurz mit deionisiertem Wasser nach und trocknet bei 140 °C im Trockenschrank.

Der Aufbau der Apparatur erfolgt im Argongegenstrom. Alle Hähne werden mit KEL[®]-F, alle anderen Schliffe mit Ramsay-Fett gefettet. Besondere Sorgfalt erfordern Dreiwegehähne, da diese zu Undichtigkeit neigen. Alle Schliffverbindungen sind mit Gabelklemmen zu sichern.

Nach dem Aufbau wird die Anlage mit Argon gespült (die Zweiwegehähne Z3 und Z4 sind zu öffnen, um auch die kleinen Quecksilber-Überdruckventile mit Argon zu spülen), evakuiert und alle Teile rechts vom U-Rohr ausgeheizt (Z3, Z4 und Z5 müssen beim Evakuieren geschlossen sein, sonst erfolgt ein Lufteinbruch). Die Anlage wird auf Dichtheit geprüft, wobei das erreichte Endvakuum kleiner als $5 \cdot 10^{-2}$ mbar sein sollte - gegebenenfalls wird mit einem Hochspannungsvakuumprüfer nach Lecks gesucht. Anschließend wird die Anlage nochmals vollständig (!) mit Argon gespült.

Nach dem Befüllen des 1 L Rundkolbens mit etwa 200 g Calciumphosphid wird dieser mehrere Male evakuiert und mit Argon gespült (um Sauerstoff möglichst auszuschließen). Im Argongegenstrom werden dann etwa 250 mL entgastes, deionisiertes Wasser in den Tropftrichter eingefüllt. Die Anlage wird evakuiert, der Tropftrichter bleibt unter Argon (Dreiwegehähne D1 in Stellung c und D4 in Stellung e).

Der 1 L Kolben wird mit Eis, der Rückflusskühler mit einem Kryostaten (Julabo FPW 80) auf -30 °C gekühlt. Die Dewargefäße unter F1 und F2 werden mit Isopropanol/Trockeneis befüllt. Die Kühlfallen F3 und F4 werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt, der auch regelmäßig während der Synthese nachzufüllen ist. Werden die Kühlfallen F3 und F4 anders herum als in Abbildung 15 gezeichnet aufgebaut, so

frieren sie mit Mono- beziehungsweise Diphosphan zu, was zu heftigem Druckanstieg in der Apparatur und zur Explosion führen kann.

Nun wird Z2 geöffnet und nur so viel Wasser in das Eintropfrohr gegeben, dass es nicht in den Argonanschluss überlaufen kann.

Das benötigte Arbeitsvakuum von 20 mbar wird mit einer Ilmvac VCZ 324 – Pumpe erzeugt, die mit Argon „belüftet“ werden kann. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Argon wird die Strecke der Ilmvac VCZ 324 zu Z5 hin von Sauerstoff befreit, dann stellt man die Pumpe auf 20 mbar ein. D4 wird nun in Stellung b gebracht. Man öffnet Z5 und dreht D1 langsam nach Stellung d, so dass das Wasser einläuft. Auf einen ausreichenden Wasserstand in der Eintropfvorrichtung ist stets zu achten, sonst zieht man Argon durch die Apparatur, wodurch viel weniger Monophosphan(3) und Diphosphan(4) in den Kühlfallen einkondensiert, und stattdessen in die Pumpe mitgerissen werden.

Hierbei ist zu erwähnen, dass mit in die Pumpe gesaugtes Diphosphan(4) sich dort nur zum Teil zersetzt (was zur Korrosion der Dichtungen führt), und somit im Abgasschlauch der Pumpe zu beachtlichen Explosionen führen kann.

Das Wasser wird innerhalb einer Stunde zugetropft, durch Drehen des Eintropfrohrs erreicht man eine relativ gleichmäßige Verteilung des Wassers auf die Phosphid-Pellets.

Man lässt die dickflüssige Aufschlämmung, die von einem Magnetrührer nur spärlich gerührt werden kann, noch etwa 30 Minuten bei 0 °C und 20 mbar und dann 60 Minuten bei 20 °C und 10 mbar nachreagieren. Wird noch Wasser benötigt, so wird der Tropftrichter über D1 in Stellung e evakuiert und mit Argon gespült, dann kann Wasser im Argongegenstrom nachgefüllt werden.

Nach Reaktionsende wird H2 geschlossen, der Darstellungsteil über AV1 mit Argon geflutet (Z2 geöffnet, D1 in Stellung a) und etwas Monophosphan(3) und Diphosphan(4) über das Hg-Ventil (Z3 geöffnet) abgeblasen. Dann wird D1 in Stellung d gebracht. Der Darstellungsteil bleibt nun mindestens einen Tag sich selbst überlassen, wobei auftretender Überdruck über das Hg-Ventil entweicht.

Nun entfernt man die Kühlfalle an F1 und lässt den Inhalt nach F2 destillieren, dann schließt man H3 und H4 und bringt D4 in Stellung a. Man evakuiert und spült die Glaswinkelstrecke zum Schlenkrohr mehrere Male.

Das Schlenkrohr ist in Abbildung 3 bereits beschrieben und wurde zuvor mit den Reagentien beschickt. An die Diphosphananlage wird es über ein Gaseinleitungsrohr mit Sackhahn angeschlossen, am seitlichen Schliffansatz befindet sich ein abspergbares, mit Argon gespültes Hg-Ventil (Abbildung 16).

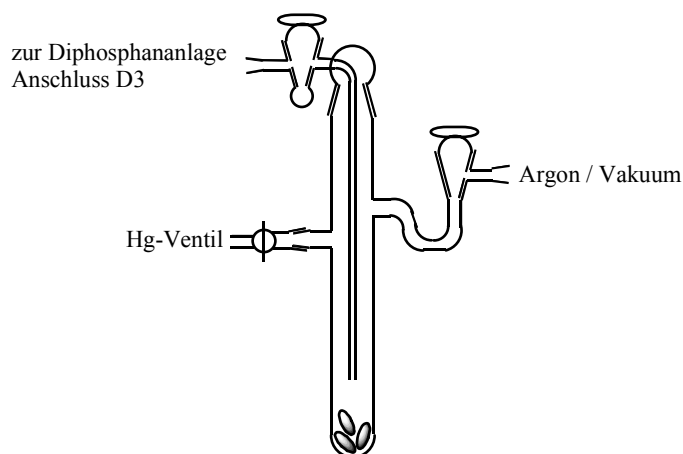


Abbildung 16: Schlenkrohr mit Gaseinleitungsrohr

Das Schlenkrohr wird evakuiert und in flüssigem Stickstoff gekühlt - das Hg-Ventil muss dabei geschlossen sein. Dann wird die gewünschte Menge Diphosphan(4) nach Öffnen von H4 in das Schlenkrohr einkondensiert (bei Bedarf wird die Kühlfalle F2 kurzzeitig entfernt), eine genaue Kontrolle der Menge an einkondensiertem Diphosphan(4) ist bisher noch nicht möglich, soll aber bald mittels Kanülentechnik oder Zwischenkondensation in einen graduierten Zylinder erfolgen.

Bevor das Schlenkrohr von der Diphosphananlage getrennt wird, wird die Winkelstückstrecke wieder mehrere Male evakuiert und mit Argon gespült. Der Reaktionsansatz wird nun in ein ¹PrOH/Trockeneisbad gegeben, mit Argon geflutet, das Hg-Ventil geöffnet und der Argonstrom wieder abgestellt. Das Diphosphan(4) taut nun langsam auf und reagiert gegebenenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entstehende Gase können so über das Hg-Ventil entweichen.

Ist das Ende einer etwaigen Gasentwicklung erreicht, so spült man mit Argon (gegebenenfalls kommt es hinter dem Hg-Ventil zum Brand wegen mitgerissenem Diphosphan(4)), schließt das Hg-Ventil, nimmt es ab - hier ist mit schlagenden Flammen zu rechnen - und verschließt das Schlenkrohr mit einer Schliffkappe. Selbiges wird nun vollständig mit Aluminiumfolie umhüllt und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestellt.

Nun kann das nächste Schlenkrohr angeschlossen und befüllt werden. Ist alles Diphosphan(4) verbraucht, so ersetzt man die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen F3 und F4 durch vorbereitete ⁱPrOH/Trockeneis-Kühlfallen und flutet über AV2 mit Argon. Sobald Überdruck erreicht ist, wird Z4 geöffnet, das mit wenig Diphosphan(4) verunreinigte Monophosphan(3) entweicht mit heller, weißer Flamme über das Hg-Ventil. Diese Schritte – die Entsorgung des Monophosphans(3) – stellen den gefährlichsten Teil der Synthese dar und müssen wegen des niedrigen Siedepunkts des Monophosphan(3) (–87,7 °C) so schnell wie möglich erfolgen.

Vorsicht! Druckanstiege können bei zu langsamer Durchführung so heftig sein, dass sie auch nicht mehr vom großen Hg-Überdruckventil abgefangen werden können!

Nachdem alles Monophosphan(3) verdampft ist, werden F3 und F4 entfernt, die Anlage über AV1 mit Argon gespült (alle benötigten Hähne werden dafür geöffnet) und unter hellem, weißem Licht stehen gelassen. Nach mindestens einem Tag kann dann mit dem Abbau unter Argonstrom begonnen werden – auch nach mehreren Tagen an Licht ist beim Abbau noch mit herausschlagenden Flammen zu rechnen.

Vorsicht beim Reinigen des U-Rohres!

Vorsicht beim Abbau der Ölpumpen-Kühlfalle an der Schutzgasanlage!

Das Gaseinleitungsrohr der Schlenkrohre wird nach Reaktionsende (frühestens jedoch nach einem Tag) gegen eine herkömmliche Schliffkappe ersetzt, wobei auch hier mit Feuererscheinungen zu rechnen ist.

Weiß, heiße Flammen treten immer dann auf, wenn viel Mono-beziehungsweise Diphosphan mit viel Luftsauerstoff reagiert, wie das zum Beispiel beim Abblasen über Hg-Ventile der Fall ist. Grünlich-bläuliche Flammen beobachtet man bei Spuren von Sauerstoff im System oder beim Abblasen von sehr wenig Mono-beziehungsweise Diphosphan.

3.1.8 Das photochemische und thermische Zersetzungsprodukt des Diphosphan(4), sowie das Produkt seiner Ammonolyse

Gelegentlich wurden einige Milliliter Diphosphan(4) in einem Schlenkrohr mit Quecksilberrückschlagventil auf Raumtemperatur erwärmt und dem Licht ausgesetzt. Bei hoher Reinheit des dargestellten Diphosphan(4) tritt erst nach einigen Minuten eine schwache, dann schnell stärker werdende Gelbfärbung unter anfangs langsamer, dann stark zunehmender Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas entzündet sich spontan an der Luft.

Nach etwa einem Tag scheint die Disproportionierung in Monophosphan(3) und höhere, feste, gelbe Phosphane abgeschlossen, wobei diese nach einigen Tagen leicht orange werden. Das erhaltende Produkt sieht optisch homogen aus, glitzert stellenweise, erwies sich bisher jedoch immer als röntgenamorph. Es wurden mehrere Ampullen des gelben Feststoffes gelagert. Literaturberichte über die Zusammensetzung dieses Produktes divergieren zum Teil stark (P_9H_2 , $P_{12}H_6$, P_5H_2 , P_9H_4), selbst dass es sich um ein höheres Phosphan handelt, welches bei höherer Temperatur bis zu den Elementen zerfällt, scheint nicht vollständig geklärt – es könnte sich auch lediglich um an gelben Phosphor adsorbiertes Monophosphan(3) handeln.^[37-44]

Eine Ampulle wurde gelinde in einem Röhrenofen auf erst 50, dann 75 und schließlich 100 °C erwärmt, wobei aus dem mittlerweile orangen Feststoff ein roter sublimierte; dabei handelt es sich wohl um roten Phosphor. An der Luft knistert der gelbe Feststoff deutlich, im Dunkeln ist ein grünliches Leuchten zu erkennen, was auf den Gehalt an weißem Phosphor hindeuten kann.

Gibt man flüssiges Ammoniak auf den gelben Feststoff, so erhält man eine dunkelrote Lösung,^[44] wobei eine in der Literatur berichtete NMR-spektroskopische Untersuchung das Vorhandensein einer Mischung der Ammoniumpolyphosphide $(NH_4)_2H_2P_{14}$, $(NH_4)_2P_{16}$, $(NH_4)_3P_{19}$ und $(NH_4)_3P_{21}$ zeigt.^[45] Zieht man das Ammoniak ab, so verbleibt ein schwarzer Feststoff, der in dünnen Flusen anfällt und bei dem es sich um $P_9H_2 \cdot NH_3$ handeln könnte.^[44;45] Er glitzert obsidianartig schwarz-violett und war bisher immer röntgenamorph. Die Darstellung von $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ aus dem schwarzen Feststoff ist unter 3.2.10.2 beschrieben. Der schwarze Feststoff kann wieder in flüssigem Ammoniak gelöst werden.

3.1.9 Hydro-*closo*-borate

Bis(tetrabutylammonium)dodecahydro-*closo*-dodecaborat wurde von Herrn Professor Gabel, Bremen, erhalten. Die Decahydro-*closo*-decaborate wurden von Frau Dr. Hofmann, Hamburg, erhalten.

3.2 Reaktionen und Charakterisierung von Phosphiden, Hydrogenphosphiden und Phosphanen in flüssigem Ammoniak

Wie man aufgrund der Schrägbeziehung Kohlenstoff–Phosphor und der Strukturen der Elementmodifikationen des Phosphors erwarten kann, bilden die Phosphide – abgesehen vom P^{3-} -Anion – auch P–P-Bindungen aus. Diese P–P-Bindungen führen zu einer Vielzahl an Strukturen molekularer oder auch unendlich ausgedehnter Phosphoranionen. Hierzu lassen sich als Beispiele das eindimensional-unendliche P^- -Anion, das hantelförmige P_2^{4-} -Anion, das Heptaphosphanortricyclanion P_7^{3-} , das Undecaphosphatrishomocubananion P_{11}^{3-} , das Cyclohexaphosphidanion P_6^{4-} und noch viele weitere mehr angeben.^[1;46-53]

Allgemein bieten sich zur Darstellung von Phosphiden hauptsächlich zwei verschiedene Phosphorquellen an. Der sicherlich am häufigsten beschrittene Weg zur Darstellung von Phosphiden geht von elementarem Phosphor in seiner weißen oder roten Modifikation aus, worüber in zusammenfassenden Artikeln von von Schnering und Mitarbeitern ausführlich berichtet wird.^[1;46] Eine generell eingesetzte Arbeitsmethode hierzu ist die Ampullen-Technik. Unter bestimmten Voraussetzungen und abhängig vom darzustellenden Phosphid können auch Methoden wie chemischer Transport, Hochdrucktechniken, Reduktionen von Phosphaten, Lichtbogenschmelzen, Umsetzungen in geschmolzenen Reaktionsmedien oder Flüssigkeiten verwendet werden.^[1;46]

Als weitere Phosphorquelle bieten sich die Phosphane an, die über die P–C-Schrägbeziehung mit den Alkanen in Verwandtschaft gebracht werden können. Aufgrund ihrer problematischeren Darstellung und Handhabung wurden die Phosphane aber weit weniger häufig eingesetzt. Grundlegende Arbeiten zur Darstellung und Isolierung, aber auch zu den Reaktionen von Phosphanen wie dem Diphosphan(4), dem Triphosphan(5) oder noch höheren Phosphanen wurden von Baudler und Mitarbeitern unternommen, was zu tiefen Einblicken in die Chemie der Polyphosphide und Hydrogenpolyphosphide geführt hat.^[36;45;47-50;54-91] Zudem konnten auf diesem Weg einige (Hydrogen)Polyphosphide dargestellt werden, welche über obigen Weg bisher nicht zugänglich sind. Als Beispiele mögen das P_{16}^{2-} -, P_{26}^{4-} - und P_{19}^{3-} -Anion genügen.

Die Hydrogen(poly)phosphide stehen über die Säure-Base Beziehung nach Brønsted zwischen den Phosphiden und Phosphanen und können bisher nur über

lösungsmittelchemische Reaktionen synthetisiert werden. Ihre rationalste Darstellungsmöglichkeit ist die Protonierung von Phosphiden oder die Deprotonierung von Phosphanen. Bei der Protonierung von Polyphosphiden ist allerdings Vorsicht walten zu lassen, da manche so säureempfindlich sind, dass sie sich unter zu sauren Bedingungen zu Monophosphan(3) zersetzen. Durch den Einsatz saurer Ionenaustauscher, die Ansäuerung des Ammoniaks mit *in situ* generierten NH_4^+ -Kationen oder durch Einsatz α -CH-acider Phosphoniumionen konnten eine Reihe von Hydrogenpolyphosphiden synthetisiert und sogar röntgenographisch charakterisiert werden.^[92-95]

Eine Deprotonierung von Phosphanen ist im Falle von Monophosphan(3) mit einem Alkalimetall in flüssigem Ammoniak zum Dihydrogenphosphidanion PH_2^- besonders einfach durchzuführen, da keine Folgereaktionen des Dihydrogenphosphidanions auftreten. Geht man hingegen zum Diphosphan(4) über und deprotoniert mit n-BuLi in THF bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$, so sind eine Vielzahl an Hydrogenpolyphosphiden wie zum Beispiel das P_7H_4^- , das P_7H_8^- oder auch das $\text{P}_{13}\text{H}_2^{2-}$ -Anion NMR-spektroskopisch charakterisierbar.^[49;50] Die initialen Deprotonierungsprodukte von Diphosphan(4) gehen also eine Reihe von Reaktionen unter Phosphorkettenaufbau ein,^[17;45;64;69] wobei acyclische Produkte nur noch selten vorkommen. Diphosphan(4) wurde auch in dieser Arbeit als Edukt für (Hydrogen)Polyphosphidsynthesen eingesetzt, eine ausführliche Einleitung findet sich im entsprechenden Kapitel.

In der Vergangenheit wurde als weiterer Zugang zu Hydrogenpolyphosphiden die Umsetzung von Alkalimetallen mit weißem Phosphor erarbeitet.^[96] In der hier vorliegenden Arbeit konnten eine Reihe an Hydrogenpolyphosphiden aus Disproportionierungsreaktionen von Cyclohexaphosphiden dargestellt werden, was ein Novum darstellt, worauf im Abschnitt der Reaktionen der Cyclohexaphosphide eingegangen wird.

Nachstehend wird nun über die Chemie von Phosphiden und Phosphanen in flüssigem Ammoniak berichtet, wobei eine Aufteilung in die Reaktionen der Cyclohexaphosphide, in die von Diphosphan(4) und in die anderer Polyphosphide und Phosphane erfolgt.

3.2.1 Einführung: Reaktionen der Cyclohexaphosphide M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) in flüssigem Ammoniak – inkongruente Solvation

Die bisherige Herangehensweise in der Polyanionenchemie der Pentele zielte auf das kongruente Herauslösen molekularer Bestandteile aus dem Festkörper oder auf die direkte Reduktion des Pentels mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak, ab.^[10;11;94;97-103]

Mit dem Einsatz der in flüssigem Ammoniak reaktiven M_4Pn_6 Spezies ($M = K, Rb, Cs$ für $Pn = P$ und $M = Rb, Cs$ für $Pn = As$)^[51-53;104] wurde eine neue Methode zur Synthese von Polyphosphiden, Hydrogenpolyphosphiden, Arseniden sowie von Zintl-Anionen, die zwei verschiedene Elemente der Pentele enthalten, eröffnet. Über Letztere wird in Herrn Hanauers Dissertation berichtet. Die Hexaphosphide wurden wie oben beschrieben in befriedigender Reinheit dargestellt, was aus den Pulverdiffraktogrammen von Rb_4P_6 (Abbildung 17) und Cs_4P_6 (Abbildung 18) ersichtlich ist.

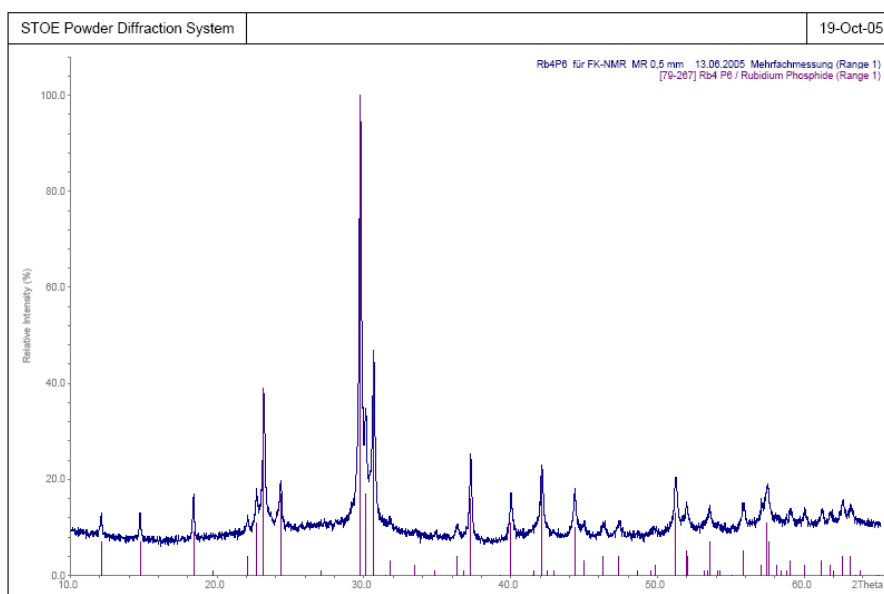


Abbildung 17: Pulverdiffraktogramm von Rb_4P_6 , unterlegt mit dem aus einem Einkristall^[51-53] berechneten Diffraktogramm.

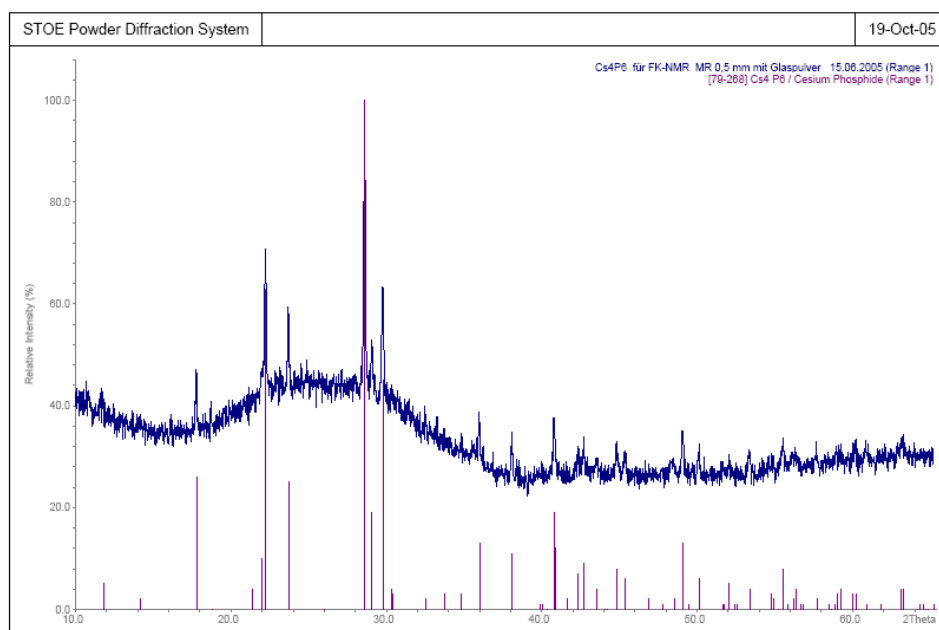


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramm von Cs_4P_6 , unterlegt mit dem aus einem Einkristall^[51-53] berechneten Diffraktogramm.

Die Reaktionen der Alkalimetallhexaphosphide M_4P_6 in flüssigem Ammoniak sind gut zu untersuchen. Zum einen kann die Stöchiometrie der Edukte gut kontrolliert werden, zum anderen lassen sich die Reaktionsprodukte sowohl röntgenographisch als auch NMR-spektroskopisch charakterisieren, so dass auf diesem Wege die Chemie der Cyclohexaphosphide in flüssigem Ammoniak aufgeklärt werden kann.

Ausgehend von P_6^{4-} gelingt es so, sowohl die bereits bekannten Heptaphosphanortricyclanionen P_7^{3-} , als auch die bisher kaum charakterisierten Hydrogenpolyphosphide $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ und $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$ zu synthetisieren. Sogar die Darstellung des Cyclotetraphosphidanions P_4^{2-} , welches die weiter unten vorgestellte Aromatizität der freien Elektronenpaare zeigt, ist auf vielfältige Weise möglich, so dass es nun auch in verschiedenen Verbindungen vorliegt und eingehender charakterisiert werden kann.

Weiterhin wird hier die ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung von Rb_4P_6 und Cs_4P_6 berichtet, welche die kristallographische Lagensymmetrie $2/mmm$ der Cyclohexaphosphidanionen bestätigt, sowie die Nichtaromatizität des P_6^{4-} -Anions zeigt. Näheres hierzu und eine detaillierte Einführung findet sich im entsprechenden Abschnitt.

3.2.2 Reaktionen von Kaliumphosphid(4/6) K_4P_6 in flüssigem Ammoniak

3.2.2.1 Umsetzung von K_4P_6 mit NH_3 – NMR-Spektrum in flüssigem Ammoniak

Bei der Umsetzung von Kaliumphosphid(4/6) mit trockenem Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man zu Beginn der Reaktion eine hellblaue Färbung der Lösung, welche im Reaktionsverlauf über grün nach gelb umschlägt. Bereits geringe Feuchtigkeitsspuren bewirken eine orange Farbe der Lösung. Nach einigen Tagen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sind an der Schlenkrohrwand kleine gelbe (oder farblose) Nadelchen zu erkennen. Kühlt man das Schlenkrohr zum Transport mit $i\text{PrOH} / \text{CO}_2(\text{s})$, so zerfallen diese. Bisher ist es leider noch nicht gelungen, einen zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten (Ein)Kristall zu gewinnen.

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen in flüssigem Ammoniak im Bezug auf Signale von Dihydrogenphosphid PH_2^- und des aromatischen Cyclotetraphosphid-Dianions P_4^{2-} zeigt, wurde bereits detailliert berichtet.^[2] In einer wenig konzentrierten Lösung von K_4P_6 in flüssigem Ammoniak beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ neben den Signalen von P_4^{2-} und PH_2^- zusätzlich noch das Singulett des P_5^- bei 465.7 ppm,^[105] sowie die Signalgruppen von P_7^{3-} ^[64] und P_{11}^{3-} .^[106] Außerdem finden sich noch weitere Signale eines unbekannten Poly- oder Hydrogenpolyphosphids (Abbildung 19, Abbildung 20). Das P_{11}^{3-} -Anion ist somit erstmals in Lösung synthetisiert worden, bisher waren nur Festkörperzugänge möglich.

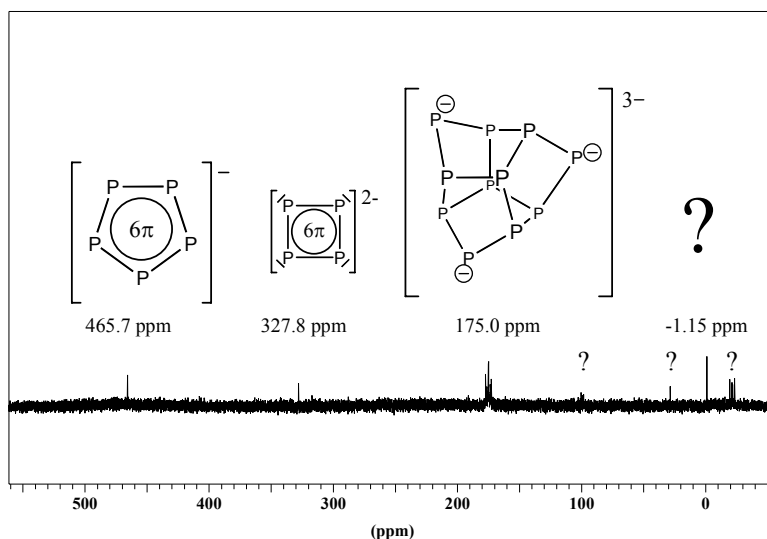


Abbildung 19: Tieffeldbereich des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der beim Auflösen von K_4P_6 in flüssigem Ammoniak entstandenen (Hydrogen)Polyphosphide.

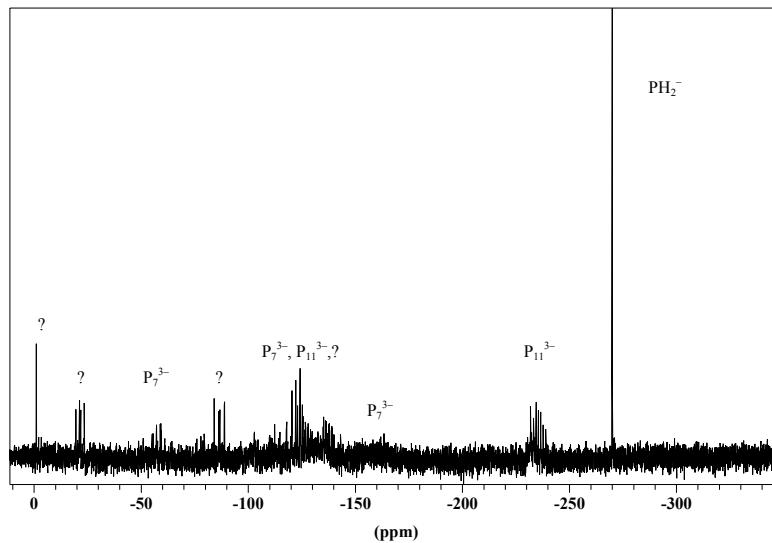


Abbildung 20: Hochfeldbereich des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der beim Auflösen von K_4P_6 in flüssigem Ammoniak entstandenen (Hydrogen)Polyphosphide.

Aus einem anderen Ansatz wurden die in Abbildung 21 gezeigten Spektren erhalten, wobei in diesem Experiment nur sehr wenig K_4P_6 eingesetzt wurde. Dies kann also bedeuten, dass die Konzentration der anderen Polyphosphide unter der Nachweisgrenze dieses NMR-Experimentes lag, oder dass das Entstehen anderer Polyphosphide konzentrationsabhängig ist. Siehe hierzu auch die Diskussion unter 3.2.10.1.

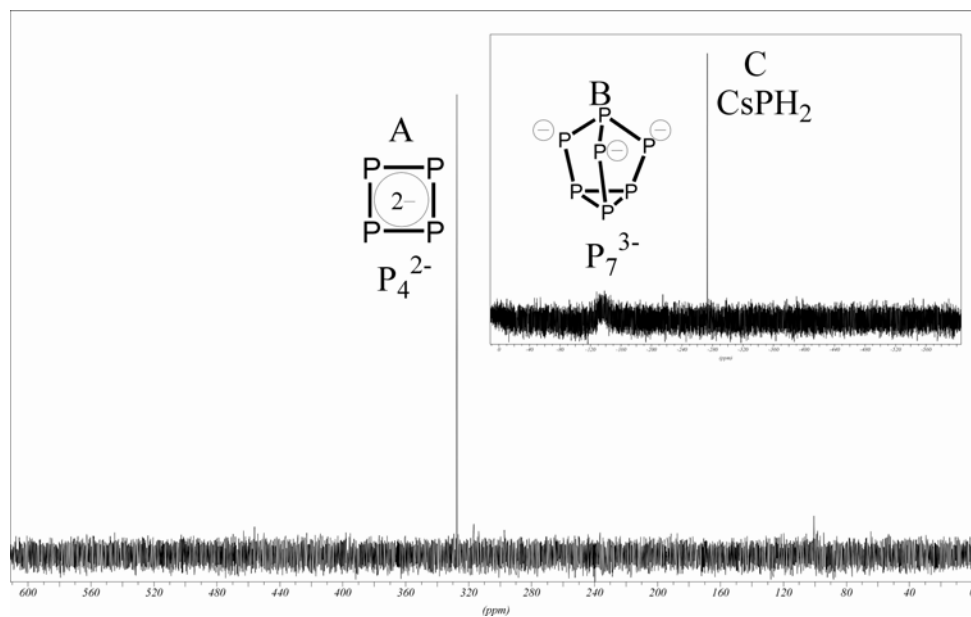


Abbildung 21 zeigt weitere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der inkongruenten Solvation von K_4P_6 .

Es ist nun gelungen, einige der entstandenen Polyphosphide mit Alkalimetallkationen abzufangen und auszukristallisieren, wobei auch Kronenether und Kryptanden eingesetzt wurden, um die Kristallisationsneigung zu verbessern beziehungsweise um andere Polyphosphidanionen zu stabilisieren.

3.2.2.2 Darstellung von $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$

100 mg (0.29 mmol) Kaliumphosphid(4/6) und 310 mg (1.17 mmol, 4eq) 18-Krone-6 wurden in ein dreifach ausgeheiztes Schlenkrohr im Handschuhkasten eingewogen und anschließend etwa 20 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert, worauf man eine breiige, gelbliche Suspension erhält. Nach einem Tag Lagerung bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt eine klare, orange Lösung mit dunklem Bodenkörper vor, welche nach weiteren sieben Tagen in der Gefriertruhe rötlich wird und gelbe, transparente Kristallplättchen ausscheidet. Diese wurden isoliert und eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall durchgeführt.

3.2.2.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 1 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$C_{36}H_{102}K_6N_{10}O_{18}P_{14}$	ρ_c [Mg/m ³]	1,379
Formelmasse [g/mol]	1631,46	Röntgenlichtquelle	graphitmono- chromatisierte MoK α - Strahlung
Kristallsystem	triklin	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Detektorabstand [mm]	60,0
a [Å]	10.3419(7)	φ - Bereich	0 bis 360°
b [Å]	12.2325(8)	φ - Inkrement	1°
c [Å]	17.2580(10)	T [K]	123
α [Å]	107.621(8)	$F(000)$	856
β [°]	104.491(8)	$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0,677
γ [Å]	97.386(8)	θ - Bereich	2.59 bis 28.08°
V [Å ³]	1964.6(2)	Z	1
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	34768	θ_{\max}	28.08°
Zahl der unabhängigen Reflexe	8819	h	-13 bis 13
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7017	k	-16 bis 16
R_{int}	0,0461	l	-22 bis 22
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0814P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0504	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,1091	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,001
S	0,951	$\Delta\rho_{\max}$ [eÅ ⁻³]	0,481
Zahl der unabhängigen Reflexe	8819	$\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	-0,381
Parameter / Restraints	427 / 6		

Tabelle 1: Kristallographische Daten von $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Eine empirische Absorptionskorrektur nach isotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome erfolgte mit dem Programm PLATON^[33] (DELrefABS). Anschließend wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Wasserstoffatome

wurden am Kronenether und an Kalium koordinierenden Ammoniakmolekülen mittels eines Reitermodells lokalisiert und isotrop verfeinert. An freiem Kristallammoniak konnten diese durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und mit Hilfe von SADI Restraints isotrop verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft.

3.2.2.2.2 *Strukturbeschreibung*

Als anionische Baueinheit der Struktur liegt das Heptaphosphanortricyclan-Käfig-Anion vor, wobei alle Phosphoratome auf der allgemeinen $2i$ -Lage liegen. Die Bindungslängen vom apikalen Phosphoratom P(1) zu den formal negativ geladenen Phosphoratomen P(2), P(3) und P(4) betragen 2.1866(8), 2.1905(8) und 2.1985(8) Å. In der P–P–P-Basisfläche betragen die Bindungslängen P(5)–P(7) 2.2617(8), P(5)–P(6) 2.2852(8) und P(6)–P(7) 2.3038(8) Å. Erfahrungsgemäß erstrecken sich die kürzesten Bindungen im Käfig von der P–P–P-Basisfläche zu den formal negativ geladenen P-Atomen.^[108-110] So betragen auch in diesem Falle die Bindungslängen P(2)–P(6), P(3)–P(7) und P(4)–P(5) lediglich 2.1446(8), 2.1446(9) und 2.1427(9) Å (Tabelle 2). Die Höhe h des Käfiganions beträgt 3.0092(8) Å, $a = 2.2835$ Å, $b = 2.1439$ Å, $c = 2.1918$ Å, das Verhältnis $Q = h/a$ beträgt 1.3178, γ ist mit 98.53° kleiner als δ mit 102.03° , was die Einordnung als ionisches P_7^{3-} bestätigt.^[111]

Das P_7^{3-} -Anion wird von vier Kaliumionen koordiniert (Abbildung 22, Tabelle 2). So bindet das allgemein gelegene Kaliumion K(2) η^4 -artig sowohl an die formal negativ geladenen Phosphoratome P(2) und P(4), als auch an die Phosphoratome P(5) und P(6) der P–P–P-Basisfläche. Die Bindungslängen betragen K(2)–P(2) 3.2772(7), K(2)–P(4) 3.5072(7), K(2)–P(5) 3.8000(8) und K(2)–P(6) 3.6368(7) Å. Da K(3)#5 mehr als 4.6 Å von den Phosphoratomen P(5) und P(7) der P–P–P-Basisfläche entfernt liegt, liegt keine η^4 -artige Koordination, sondern lediglich eine η^3 -artige Koordination des Kaliumions an das apikale Phosphoratom P(1) und an die formal negativ geladenen Phosphoratome P(3) und P(4) vor. Die Bindungslängen betragen hierbei K(3)#5–P(1) 3.5646(8), K(3)#5–P(3) 3.3178(8) und K(3)#5–P(4) 3.4739(7) Å. K(3)#3 bindet η^1 -artig mit einer Bindungslänge von 3.3414(7) Å an P(3). Das speziell gelegene Kaliumion K(4) (Lage 1f) bindet η^4 -artig an die Phosphoratome P(2), P(3), P(6) und P(7) mit Bindungslängen zwischen 3.28 und 3.52 Å.

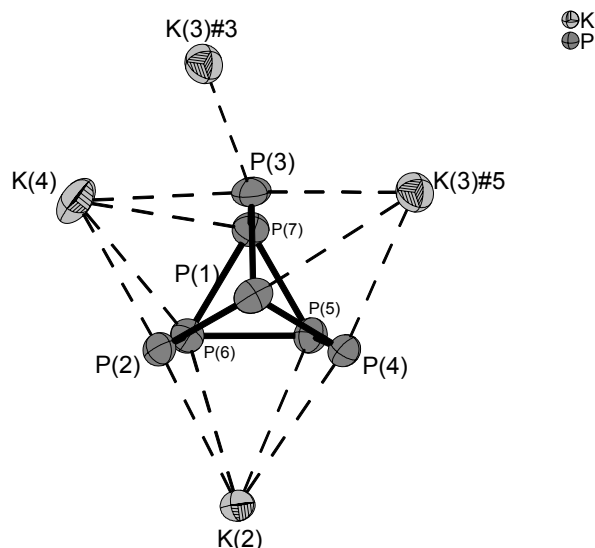


Abbildung 22: Koordinationssphäre des P_7^{3-} -Anions in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+3, -y, -z+1$; #5 $x-1, y, z$

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
P(1)–P(2)	2.1866(8)	P(1)–K(3)#5	3.5646(8)
P(1)–P(3)	2.1905(8)	P(3)–K(3)#5	3.3178(8)
P(1)–P(4)	2.1985(8)	P(3)–K(3)#3	3.3414(7)
P(2)–P(6)	2.1446(8)	P(4)–K(3)#5	3.4739(7)
P(3)–P(7)	2.1446(9)	K(2)–P(2)	3.2772(7)
P(4)–P(5)	2.1427(9)	K(2)–P(4)	3.5072(7)
P(5)–P(7)	2.2617(8)	K(2)–P(6)	3.6368(7)
P(5)–P(6)	2.2852(8)	K(2)–P(5)	3.8000(8)
P(6)–P(7)	2.3038(8)	K(4)–P(2)	3.2794(6)
		K(4)–P(3)	3.3305(7)
		K(4)–P(6)	3.4493(6)
		K(4)–P(7)	3.5177(7)
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]
P(2)–P(1)–P(3)	101.30(3)	P(4)–P(5)–P(6)	105.30(3)
P(2)–P(1)–P(4)	102.70(3)	P(2)–P(6)–P(5)	105.52(3)
P(3)–P(1)–P(4)	102.10(3)	P(2)–P(6)–P(7)	105.57(3)
P(6)–P(2)–P(1)	98.36(3)	P(3)–P(7)–P(5)	105.04(3)
P(7)–P(3)–P(1)	99.20(3)	P(3)–P(7)–P(6)	103.63(3)
P(5)–P(4)–P(1)	98.03(3)	P(7)–P(5)–P(6)	60.88(2)
P(4)–P(5)–P(7)	106.11(3)	P(5)–P(6)–P(7)	59.06(2)
		P(5)–P(7)–P(6)	60.06(2)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zu Abbildung 22. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+3, -y, -z+1$; #5 $x-1, y, z$

Die Koordinationssphäre der Kaliumkationen ist recht unterschiedlich. Kaliumion K(1) liegt auf der speziellen $1e$ -Lage und wird von einem Molekül 18C6 koordiniert, wobei K(1) fast genau im Ringzentrum sitzt und nicht aus der Ausgleichsebene durch die O-Atome des Kronenethers ausgelenkt ist. Zusätzlich sind noch ein Molekül Ammoniak N(1) und sein Symmetrieäquivalentes N(1)#1 an das Kaliumion gebunden. N(1) steht näherungsweise senkrecht auf die 18C6-Ebene. Für das Kaliumion K(1) ergibt sich somit eine Koordinationszahl von acht. Eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln ist Tabelle 3 zu entnehmen.

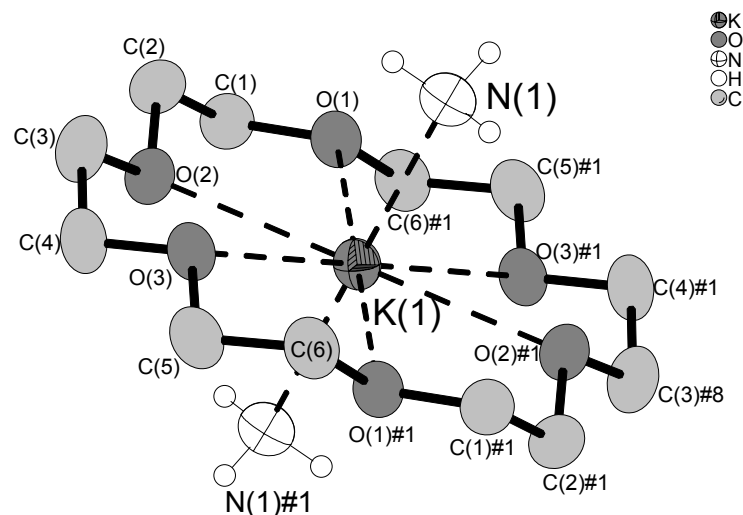


Abbildung 23: Koordinationssphäre des Kaliumions K(1) in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z$; #8 $-x+2, -y, -z$

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
K(1)–O(1)	2.7952(15)	K(1)–O(3)	2.8123(15)
K(1)–O(2)	2.8524(14)	K(1)–N(1)	2.8946(19)
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]
O(1)–K(1)–O(1)#1	180.00(6)	O(2)#1–K(1)–N(1)#1	102.98(5)
O(2)#1–K(1)–O(2)	180.00(6)	O(2)–K(1)–N(1)#1	77.02(5)
O(3)#1–K(1)–O(3)	180.00(8)	O(1)–K(1)–N(1)	98.82(5)
N(1)#1–K(1)–N(1)	180	O(1)#1–K(1)–N(1)	81.18(5)
O(1)–K(1)–N(1)#1	81.18(5)	O(3)#1–K(1)–N(1)	99.92(5)
O(1)#1–K(1)–N(1)#1	98.82(5)	O(3)–K(1)–N(1)	80.08(5)
O(3)#1–K(1)–N(1)#1	80.08(5)	O(2)#1–K(1)–N(1)	77.02(5)
O(3)–K(1)–N(1)#1	99.92(5)	O(2)–K(1)–N(1)	102.98(5)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zu Abbildung 23. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z$; #8 $-x+2, -y, -z$

Das allgemein gelegene Kaliumion K(2) wird wie K(1) von einem Molekül 18C6 komplexiert. Ein Unterschied zu K(1) besteht darin, dass K(2) 1.0913(8) Å über einer Ausgleichsebene durch die O-Atome des Kronenethers liegt. Weiterhin koordiniert K(2) η^4 -artig an den P_7^{3-} -Käfig wie oben bereits beschrieben. Ein Molekül Ammoniak N(1)#2 ist über N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen an den Kronenether gebunden (Abbildung 24), wobei die Wasserstoffatome des Ammoniaks auf die im Abstand von 2.5 bis 2.7 Å befindlichen O-Atome O(5), O(7) und O(9) zeigen. Die formale Koordinationszahl beträgt elf. Eine Auswahl an Bindungslängen findet sich in Tabelle 4.

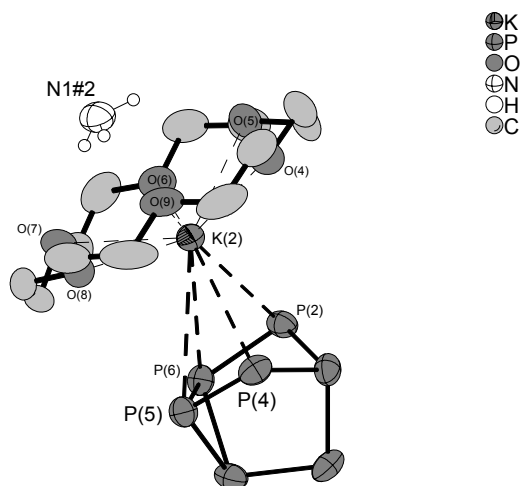


Abbildung 24: Koordinationssphäre des Kaliumions K(2) in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$.
Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether
wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Symmetrieoperationen zur Generierung
äquivalenter Atome: #2 $x+1, y, z$

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
K(2)–P(2)	3.2772(7)	K(2)–O(4)	2.8484(18)
K(2)–P(4)	3.5072(7)	K(2)–O(5)	3.0194(17)
K(2)–P(6)	3.6368(7)	K(2)–O(6)	3.0320(16)
K(2)–P(5)	3.8000(8)	K(2)–O(7)	3.230(2)
K(2)–N(1)#2	3.3099(19)	K(2)–O(8)	2.8269(16)
		K(2)–O(9)	3.0743(18)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen zu Abbildung 24. Symmetrieoperationen zur Generierung
äquivalenter Atome: #2 $x+1, y, z$

Wie bereits beschrieben koordiniert K(3) auf der allgemeinen Lage η^1 - beziehungsweise η^3 -artig an P_7^{3-} -Käfige (Abbildung 22, Abbildung 25). Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 2 entnommen werden. Zusätzlich wird das Kaliumion K(3) noch von zwei Molekülen Ammoniak N(2) und N(3) im Abstand von 2.927(2) und 2.805(3) Å koordiniert, wodurch sich eine Koordinationszahl von sechs ergibt.

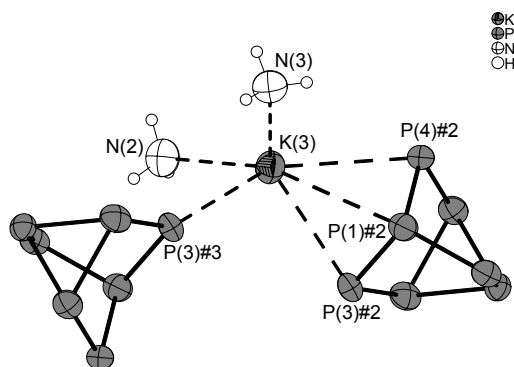


Abbildung 25: Koordinationssphäre des Kaliumions K(3) in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$.
 Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur
 Generierung äquivalenter Atome: #2 $x+1, y, z$; #3 $-x+3, -y, -z+1$

Das Kaliumion K(4) liegt auf der speziellen 1*f*-Lage und koordiniert, wie bereits beschrieben, η^4 -artig an zwei über Inversion in Beziehung stehende P_7^{3-} -Käfige (Abbildung 26). Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 2 entnommen werden. Des Weiteren kann man noch zwei Moleküle Ammoniak N(2) und N(2)#3 zur Koordinationssphäre rechnen, die Bindungen haben eine Länge von 3.450(2) Å, sind also deutlich länger als es bei K(3)–N(2) der Fall ist. Formal ergibt sich so eine Koordinationszahl von zehn.

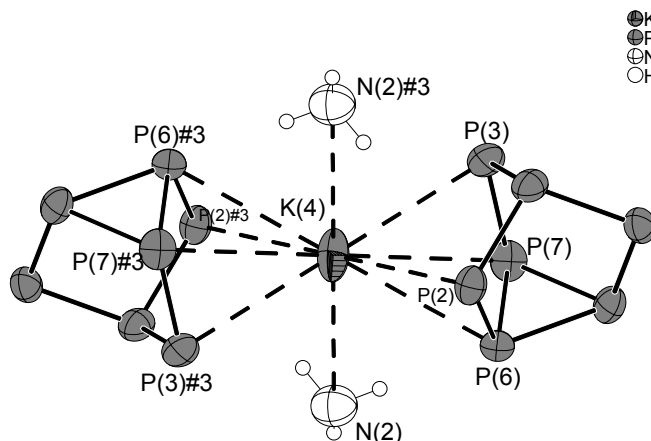


Abbildung 26: Koordinationssphäre des Kaliumions K(4) in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$.
 Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur
 Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+3, -y, -z+1$

Die $[K(P_7)_2(NH_3)_2]^{5-}$ -Baueinheiten aus Abbildung 26 werden über symmetrieäquivalente Kaliumionen K(3) entlang der *a*-Achse verknüpft (Abbildung 27).

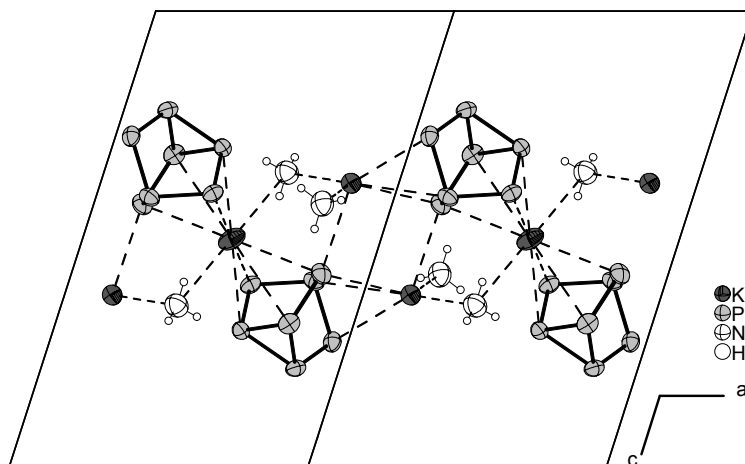


Abbildung 27 zeigt die Verknüpfung von $[\text{K}(\text{P}_7)_2(\text{NH}_3)_2]^{5-}$ -Einheiten entlang der a -Achse in $\text{K}_6(18\text{C}6)_3(\text{P}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine weitere Baueinheit wird durch die durch Ammoniak N(1) vermittelte Verknüpfung von K(1) und K(2) gebildet (Abbildung 28), so dass formal eine $[(\text{P}_7)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{NH}_3)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{NH}_3)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{P}_7)]$ -Einheit entsteht.

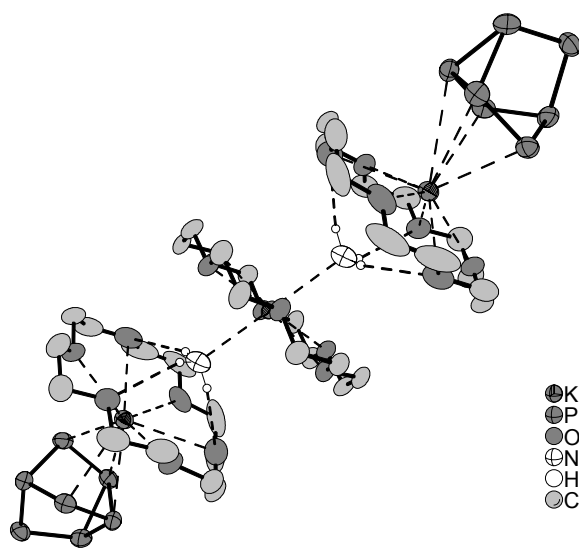


Abbildung 28: $[(\text{P}_7)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{NH}_3)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{NH}_3)-\text{K}(18\text{C}6)-(\text{P}_7)]$ -Einheit in $\text{K}_6(18\text{C}6)_3(\text{P}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Beide Baueinheiten werden über $\text{N}(3)-\text{H}(3\text{A})\cdots\text{O}(6)$ - und $\text{N}(4)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(4)$ -Wasserstoffbrückenbindungen (nicht gezeigt) mit $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abständen von circa 2.7

beziehungsweise 2.5 Å verknüpft. Zusammen mit dem isolierten Ammoniak N(5) wird so die Struktur von $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$ aufgebaut (Abbildung 29).

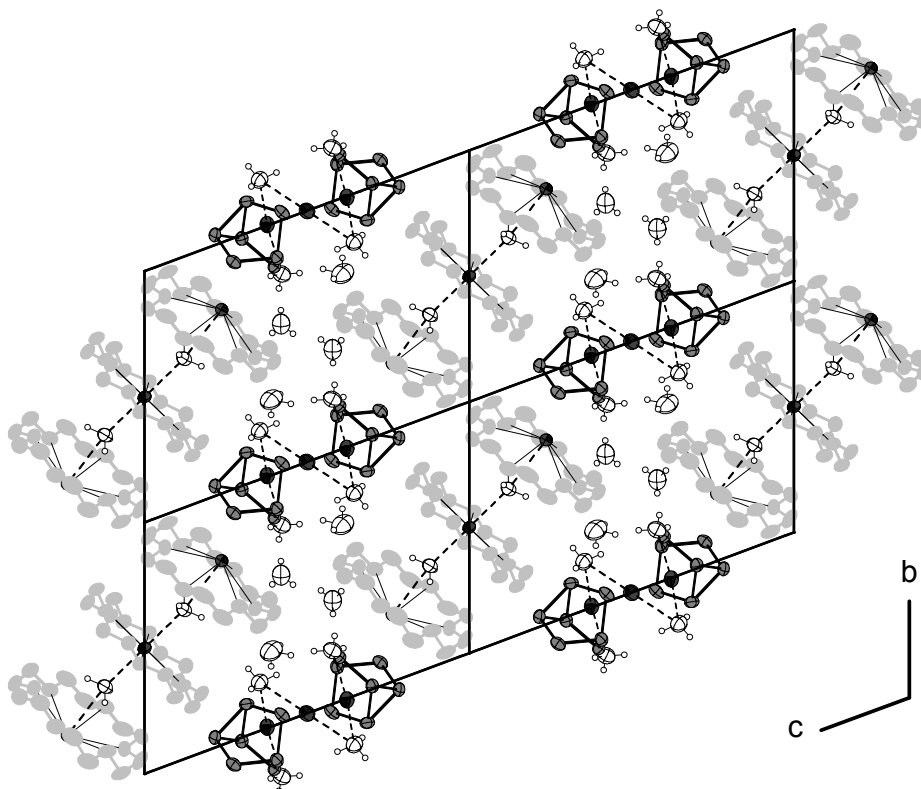
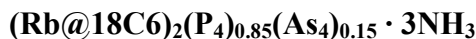


Abbildung 29: Projektion auf die *bc*-Ebene in $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

3.2.2.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchung

In der Lösung war mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie keine Phosphorspezies nachweisbar, offenbar ist die Konzentration in Lösung zu gering, obwohl diese eine orange Farbe hatte. Im 1H -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Singuletts, eines bei 3.53 ppm, was 18-Krone-6 zuzuordnen ist und ein weiteres bei 5.20 ppm. Diese chemische Verschiebung ist dem Amidion NH_2^- zuzuordnen.

3.2.2.3 Synthese und Charakterisierung von Bis(rubidium(18-Krone-6))cyclotetraphosphidcyclotetraarsenid-Ammoniak(1/3)



Die Verbindung wurde aus 100 mg Rb_4As_6 (0.13 mmol), 43 mg K_4P_6 (0.13 mmol) und 66 mg 18-Krone-6 (0.25 mmol) in etwa 20 mL flüssigen Ammoniaks erhalten. Nach fünfmonatiger Lagerung bei -40°C bildeten sich gelbe, nadelförmige Kristalle als Nebenprodukt aus, von denen ein geeignetes Exemplar ($0.4\text{ mm} \times 0.04\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$) röntgenographisch untersucht wurde.

3.2.2.3.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 5 enthält wichtige Daten der Röntgenstrukturanalyse.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{As}_{0.6}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}_{3.4}\text{Rb}_2$	$\rho_c [\text{Mg}/\text{m}^3]$	1.475
Formelmasse $[\text{g}/\text{mol}]$	900.92	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α -Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Raumgruppe	$P2_1/n$	Detektorabstand $[\text{mm}]$	70.0
$a [\text{\AA}]$	8.639(1)	φ - Bereich	0 bis 329.7°
$b [\text{\AA}]$	16.516(2)	φ - Inkrement	0.7°
$c [\text{\AA}]$	28.540(4)	$T [\text{K}]$	123
$\beta [^\circ]$	95.07(2)	F (000)	1851
$V [\text{\AA}^3]$	4056.2(9)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	3.085
Z	4	θ - Bereich	2.47 bis 25.00°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	26286	θ_{max}	25.00
Zahl der unabhängigen Reflexe	7145	h	-10 bis 10
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3373	k	-19 bis 19
R_{int}	0.1087	l	-33 bis 33
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0340P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.1211	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1058	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
S (alle Daten)	0.792	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.482
Zahl der unabhängigen Reflexe	7145	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	-0.634
Parameter / Restraints	468 / 13	Flack-Parameter x	–

Tabelle 5: Details zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Rb}@18\text{C}6)_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15} \cdot 3\text{NH}_3$

Die Zellbestimmungsroutinen lieferten eine monokline, primitive Zelle, die Auslöschungsbedingungen deuteten auf die Raumgruppe $P2_1/n$ hin. Eine numerische Absorptionskorrektur mit X-Red und X-Shape war aufgrund zu weniger äquivalenter Reflexe nicht möglich, so dass der DelrefAbs-Algorithmus des PLATON Paketes verwendet wurde, nachdem alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert worden waren. Die

Struktur wurde mit direkten Methoden in obiger Raumgruppe gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome an den Kronenethermolekülen mit einem Reitermodell positioniert und verfeinert. Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen der Ammoniakmoleküle wurden in zyklischen Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop mittels einiger Restraints verfeinert.

Da die Bindungslänge des P_4^{2-} -Anions etwas zu lang war, wurde für jedes P-Atom eine Teilbesetzung gemeinsam mit Arsen angenommen, da aber alle vier Werte auf etwa 0.85/0.15 für das P/As-Verhältnis verfeinerten, wurden nur zwei Parameter verwendet. Für die Verfeinerung der P- und As-Atome wurden dieselben Koordinaten und Auslenkungsparameter verwendet. Die Raumgruppenwahl wurde mit den Programmen PLATON und KPLLOT überprüft.

3.2.2.3.2 *Strukturbeschreibung*

Alle Atome besetzen die allgemeine $4e$ -Lage der Raumgruppe $P2_1/n$. Als anionische Baueinheit liegt das aromatische Cyclotetraphosphidation P_4^{2-} und das ebenfalls aromatische As_4^{2-} -Anion in einer 85:15 Teilbesetzung vor. Daher ist, wenn im Folgenden von P-Atomen die Rede ist, auch immer As gemeint. Die Bindungslängen sind fast isometrisch mit 2.212(3) Å für P(1)–P(2), 2.213(3) Å für P(1)–P(4) sowie für P(2)–P(3) und 2.209 Å für P(3)–P(4). Allerdings sind die Bindungen deutlich länger als in den bekannten reinen P_4^{2-} -Spezies mit etwa 2.15 Å, wodurch die Teilbesetzung erkannt wurde. Die P–P–P-Winkel des viergliedrigen Ringes sind innerhalb der Standardabweichung gleich mit 89.91(9)°, 90.01(10)°, 90.09(10)° und 89.98(9)° für P(1)–P(2)–P(3), P(2)–P(1)–P(4), P(4)–P(3)–P(2) und P(3)–P(4)–P(1), wodurch man von einem Quadrat sprechen darf. Dieses ist zudem beinahe planar, da der Torsionswinkel lediglich –0.42(10)° beträgt.

Das P_4^{2-} -Anion koordiniert η^4 -artig an zwei Rubidiumionen Rb(1) und Rb(2), wobei sich Rb(1) 3.258(2) Å über und Rb(2) sich 3.207(2) Å unterhalb einer durch die Phosphoratome definierten Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate befinden. Die Rubidiumionen sind circa 0.21 Å aus dem Ringzentrum heraus in Richtung der P(3)–P(4)-Bindung ausgelenkt. Die Rubidium–Phosphor-Abstände finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 30. Jedes Rubidiumion wird von einem Kronenethermolekül koordiniert, die Rb–O-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 2.950(6) und 3.225(6) Å. Zudem sind die Rubidiumionen 1.207(2)

und 1.214(3) Å von einer Ausgleichsebene durch ihre koordinierenden Sauerstoffatome entfernt. Dies führt zu einer Koordinationszahl von zehn für jedes Rubidiumion und zur Ausbildung eines Tripeldeckerkomplexes der Zusammensetzung $(\text{Rb}@18\text{C}6)_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15}$ (Abbildung 30). Weiterhin ist an jedes Kronenethermolekül ein Ammoniakmolekül über N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Die betreffenden Stickstoffatome befinden sich 2.302(9) und 2.155(8) Å über den oben erwähnten Ausgleichsebenen der Kronenethermoleküle. Die Längen und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 30. Ein weiteres Molekül Kristallammoniak füllt die Lücken zwischen den $(\text{Rb}@18\text{C}6(\text{NH}_3))_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15}$ -Molekülen, die Elementarzelle ist in Abbildung 30 gezeigt.

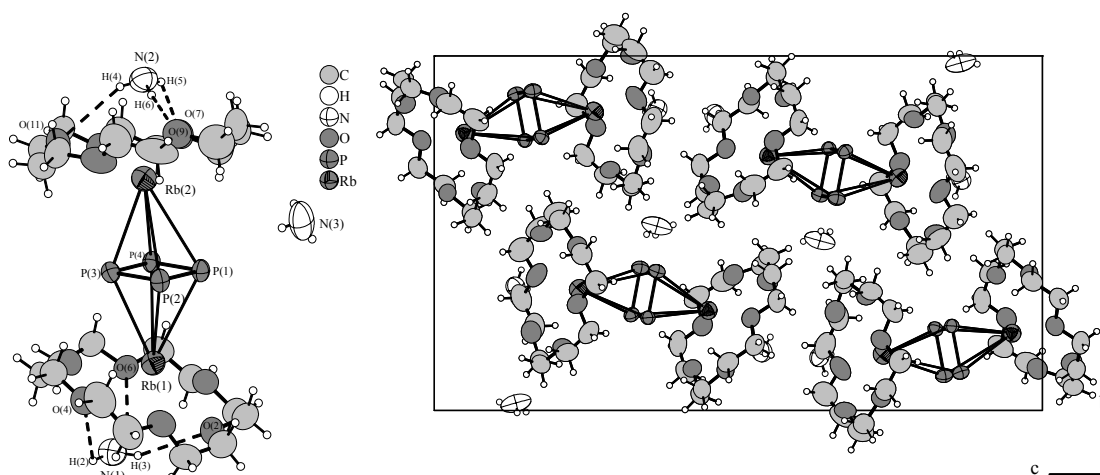


Abbildung 30: Links ist eine Projektion des $(\text{Rb}@18\text{C}6(\text{NH}_3))_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15}$ -Moleküls in $(\text{Rb}@18\text{C}6)_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15} \cdot 3\text{NH}_3$ gezeigt, rechts eine Projektion der Elementarzelle auf die *bc*-Ebene. Gestrichelte Bindungen zeigen N–H···O-Wasserstoffbrückenbindung an.

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–P(2) 2.212(3), P(1)–P(4) 2.213(3), P(2)–P(3) 2.213(3), P(3)–P(4) 2.209(3), P(1)–P(2)–P(3) 89.91(9), P(2)–P(1)–P(4) 90.01(10), P(4)–P(3)–P(2) 90.09(10), P(3)–P(4)–P(1) 89.98(9)°, Rb(1)–P(1) 3.647(2), Rb(1)–P(2) 3.751(2), Rb(1)–P(3) 3.597(2), Rb(1)–P(4) 3.504(2), Rb(2)–P(1) 3.761(2), Rb(2)–P(2) 3.652(2), Rb(2)–P(3) 3.422(2), Rb(2)–P(4) 3.525(2). Längen der Wasserstoffbrückenbindung [Å] und –winkel [°] (D = Donor, A = Akzeptor): N(2)–H(6)···O(9): D–H 1.03(8), H···A 2.26(8), D···A 3.279(10), <DHA 170(11); N(2)–H(4)···O(11): D–H 0.85(7), H···A 2.85(7), D···A 3.636(11), <DHA 154(7); N(2)–H(5)···O(7): D–H 0.99(9), H···A 2.48(12), D···A 3.276(11), <DHA 137(12); N(1)–H(3)···O(2): D–H 0.89(7), H···A 2.90(8), D···A 3.692(11), <DHA 148(8); N(1)–H(2)···O(4): D–H 0.94(9), H···A 2.9(2), D···A 3.337(12), <DHA 108(16); N(1)–H(1)···O(6): D–H 0.96(7), H···A 2.80(9), D···A 3.466(10), <DHA 128(8).

3.2.2.3.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Signale: Ein Singulett bei 336 ppm, welches dem P_4^{2-} -Anion zuzuordnen ist, und ein Singulett bei -268.9 ppm , welches vom PH_2^- -Anion stammt. Im gekoppelten Spektrum spaltet Letzteres in ein Triplett mit $J_{\text{P,H}} = 140\text{ Hz}$ auf, Ersteres bleibt ein Singulett. NMR-spektroskopische Daten: ^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, TMS ext., $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -1.46$ (d, $^1J(\text{P,H}) = 140\text{ Hz}$, PH_2^-), 3.62 (s, 18-Krone-6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 336.0$ (s, P_4^{2-}), -268.9 (s, PH_2^-). ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 336.0$ (s, P_4^{2-}), -268.9 (t, $^1J(\text{P,H}) = 140\text{ Hz}$, PH_2^-).

3.2.3 Reaktionen von Rubidiumphosphid(4/6) Rb_4P_6 in flüssigem Ammoniak

3.2.3.1 Darstellung von $\text{Rb}_3\text{P}_7 \cdot 7\text{NH}_3$

Bei der Umsetzung von Rubidiumphosphid(4/6) Rb_4P_6 mit trockenem Ammoniak bei -78 °C erhält man anfänglich eine rote Lösung, die nach einigen Tagen Lagerung bei -40 °C gelb wird. Nach sieben Monaten Lagerung waren gelbe, zum Teil verwachsene, plättchenförmige Kristalle entstanden. Ein Einkristall wurde mit den oben beschriebenen Methoden isoliert, eine Indizierung und darauf folgende Zellbestimmung ergab die Zellparameter von $\text{Rb}_3\text{P}_7 \cdot 7\text{NH}_3$, welches in unserem Arbeitskreis bereits von Frau Dr. Pfisterer beschrieben wurde.^[112]

3.2.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)_2] \text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$

100 mg Rb_4P_6 (0.19 mmol) wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr neben 200 mg (0.76 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt und etwa 10 mL getrocknetes Ammoniak einkondensiert. Nach dreimonatiger Lagerung bei etwa -40°C konnten gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten und zur Einkristallstrukturanalyse präpariert werden.

3.2.3.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 6 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{P}_7\text{Rb}_3$	$\rho_c [\text{Mg/m}^3]$	1,419
Formelmasse [g/mol]	1368,34	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	triklin	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Detektorabstand [mm]	70,0
a [Å]	9,7111(9)	ϕ - Bereich	0 bis 180°
b [Å]	14,7150(10)	ϕ - Inkrement	$0,8^\circ$
c [Å]	22,817(2)	T [K]	123
α [°]	100,290(10)	$F(000)$	1404
β [°]	96,340(10)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	2,531
γ [°]	90,190(10)	θ - Bereich	2,09 bis $25,95^\circ$
V [Å ³]	3187,6(5)	Z	2
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	22503	θ_{max}	$25,95^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	11499	h	-11 bis 11
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6383	k	-17 bis 18
R_{int}	0,062	l	-27 bis 27
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0,0315P)^2 + 0,0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0894	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0900	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,002
S	0,783	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{eÅ}^{-3}]$	0,501
Zahl der unabhängigen Reflexe	11499	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{eÅ}^{-3}]$	-0,535
Parameter / Restraints	682 / 3		

Tabelle 6: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Eine empirische Absorptionskorrektur nach isotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome erfolgte mit dem Programm PLATON^[33] (DELrefABS). Anschließend wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Wasserstoffatome wurden am Kronenether und bei an Rubidium koordinierenden Ammoniakmolekülen mittels eines Reitermodells lokalisiert und isotrop verfeinert, in anderen Fällen auch durch Differenzfouriersynthese unter Einführung von SADI-Restraints lokalisiert,

sofern dies möglich war. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit dem Programm PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOTT^[107] überprüft.

3.2.3.2.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $2i$ -Lage. Als anionische Baueinheit liegt wiederum das P_7^{3-} -Käfiganion vor, die P–P-Bindungslängen und –winkel liegen im dafür typischen Bereich. Die Höhe h des Käfiganions (Abbildung 31) beträgt 3.024(2) Å, $a = 2.291$ Å, $b = 2.146$ Å, $c = 2.198$ Å, das Verhältnis $Q = h/a$ beträgt 1.319, γ ist mit 98.90° kleiner als δ mit 101.71° , was die Einordnung als ionisches P_7^{3-} bestätigt.^[111] Das P_7^{3-} -Anion wird von drei Rubidiumionen koordiniert, wobei Rb(1) und Rb(2) je η^4 -artig über zwei Phosphoratome der P–P–P-Basisfläche und zwei formal negativ geladene Phosphoratome gebunden werden. Rb(3) dagegen koordiniert η^3 -artig unter Verwendung zweier formal negativ geladener Phosphoratome und des apikalen P-Atoms (Abbildung 31).

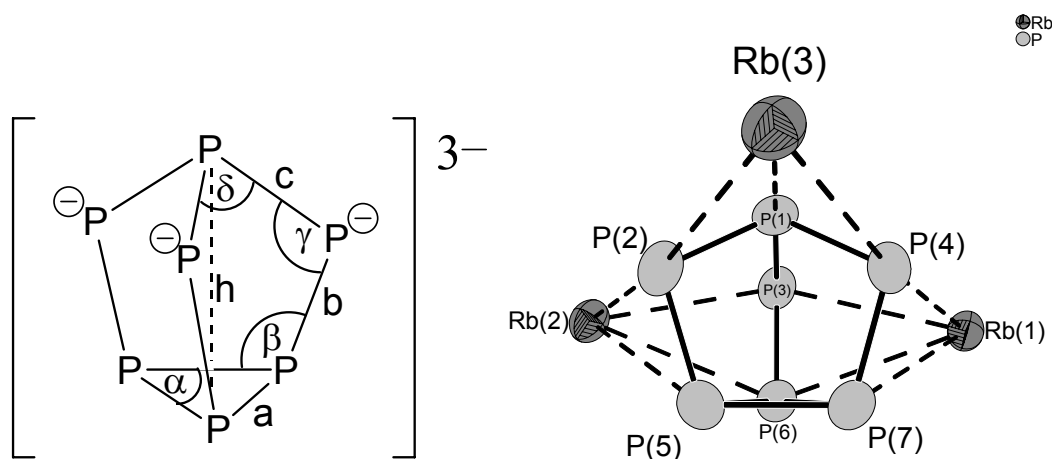


Abbildung 31: Schematische Darstellung des P_7^{3-} -Anions mit Benennung von Bindungen und Winkeln (links) und eine perspektivische Darstellung der Koordinationssphäre des P_7^{3-} -Anions in $[Rb(18C6)(NH_3)]_2[Rb(18C6)(NH_3)_2] P_7 \cdot 2NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Koordinationssphäre der Rubidiumionen Rb(1) und Rb(2) ist praktisch gleich (Abbildung 32). Beide binden, wie bereits erörtert, η^4 -artig an den P_7^{3-} -Käfig mit Bindungslängen zwischen 3.34 und 3.73 Å. Beide werden von je einem Molekül 18C6 η^6 -koordiniert, wobei die Rb-Ionen wegen ihrer Größe 1.384(2) Å für Rb(1) beziehungsweise 1.294(2) Å für Rb(2) über einer Regressionsebene durch die O-Atome des Kronenethers liegen. Weiterhin werden beide Kronenether von Ammoniak über

N–H···O-Wasserstoffbrücken gebunden. Bindungslängen können Tabelle 7 entnommen werden. An N(1) konnten die H-Atome durch Differenzfouriersynthese lokalisiert werden, sie zeigen auf die sich im Abstand von 2.4 bis 2.7 Å befindlichen O-Atome O(2), O(4) und O(6) zu. Für N(2) konnten nicht alle daran gebundenen H-Atome gefunden werden, sie werden daher nicht gezeigt. Im Abstand von circa 3.32 beziehungsweise circa 3.39 Å zu N(2) befinden sich zwei Moleküle Ammoniak N(5) und N(6)#2, welche, auch aneinander im Abstand von circa 3.36 Å, wohl über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind.

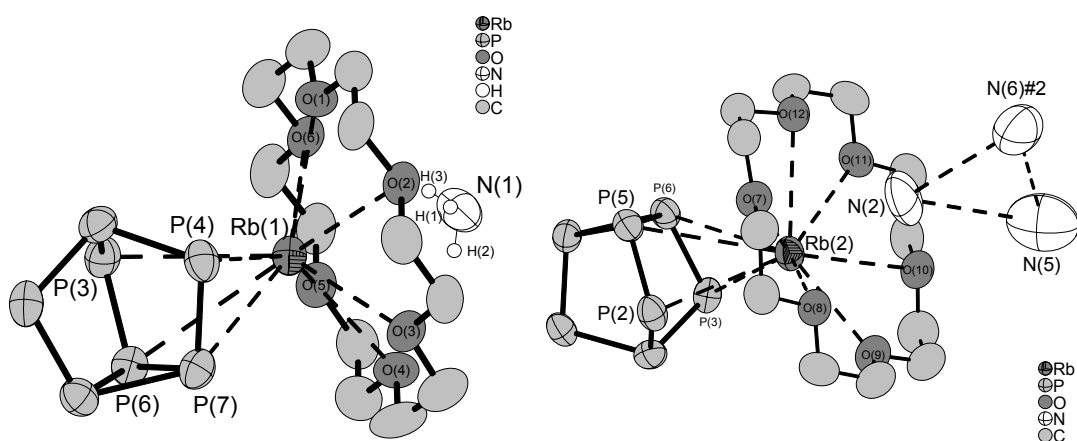


Abbildung 32: Koordinationssphären der Rubidiumionen Rb(1) und Rb(2) in $[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2 \text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x-1, y+1, z$.

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
Rb(1)–P(3)	3.510(1)	Rb(1)–N(1)	3.387(4)	Rb(2)–O(7)	3.033(4)
Rb(1)–P(4)	3.459(1)	Rb(2)–N(2)	3.372(5)	Rb(2)–O(8)	3.169(3)
Rb(1)–P(6)	3.682(1)	Rb(1)–O(1)	3.042(4)	Rb(2)–O(9)	3.018(4)
Rb(1)–P(7)	3.643(2)	Rb(1)–O(2)	3.354(3)	Rb(2)–O(10)	3.201(4)
Rb(2)–P(2)	3.340(1)	Rb(1)–O(3)	3.045(4)	Rb(2)–O(11)	3.008(3)
Rb(2)–P(3)	3.463(1)	Rb(1)–O(4)	3.184(4)	Rb(2)–O(12)	3.262(4)
Rb(2)–P(5)	3.700(2)	Rb(1)–O(5)	3.053(3)		
Rb(2)–P(6)	3.733(2)	Rb(1)–O(6)	3.240(4)		

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen zu Abbildung 32

Rubidiumion Rb(3) ist η^3 -artig an das Heptaphosphanortricyclan-Trianion über das apikale P(1)-Phosphoratom und die beiden je eine negative Formalladung tragenden Phosphoratome P(2) und P(4) gebunden (Abbildung 33). Die Bindungslängen sind in Tabelle 8 angegeben. An den Kronenether ist ein Molekül Ammoniak über N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, die O···H-Abstände betragen hierbei für H(7)···O(16) circa 2.24, für H(8)···O(14) etwa 2.42 und für H(9)···O(18) ungefähr 2.13

Å. An dieses sind wiederum N(5)#3 und N(6), wie oben bereits beschrieben, gebunden, wobei die Bindungslängen hier etwa 3.33 und 3.50 Å betragen.

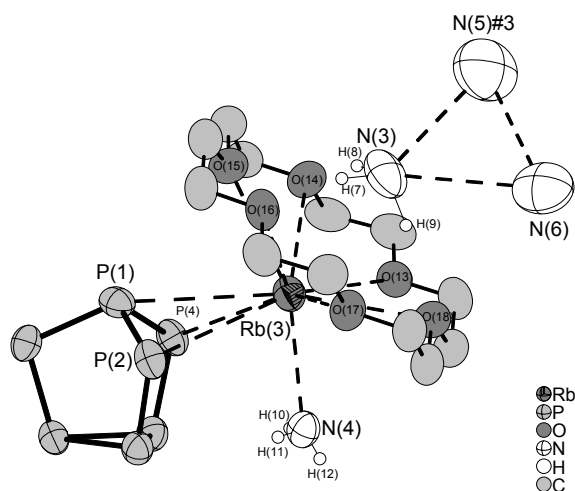


Abbildung 33: Koordinationssphäre von Rb(3) in $[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)_2] \text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $x+1, y-1, z$.

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
Rb(3)–P(1)	3.790(2)	Rb(3)–O(13)	3.134(3)
Rb(3)–P(2)	3.518(1)	Rb(3)–O(14)	3.364(4)
Rb(3)–P(4)	3.510(1)	Rb(3)–O(15)	3.083(4)
Rb(3)–N(3)	3.358(5)	Rb(3)–O(16)	3.200(4)
Rb(3)–N(4)	3.000(7)	Rb(3)–O(17)	3.028(3)
		Rb(3)–O(18)	3.206(4)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen zu Abbildung 33

Die vorliegenden $[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}(\text{18C6})(\text{NH}_3)_2]\text{P}_7$ -Einheiten der Struktur werden über N(5) und N(6) und deren Symmetrieäquivalente verknüpft (Abbildung 34).

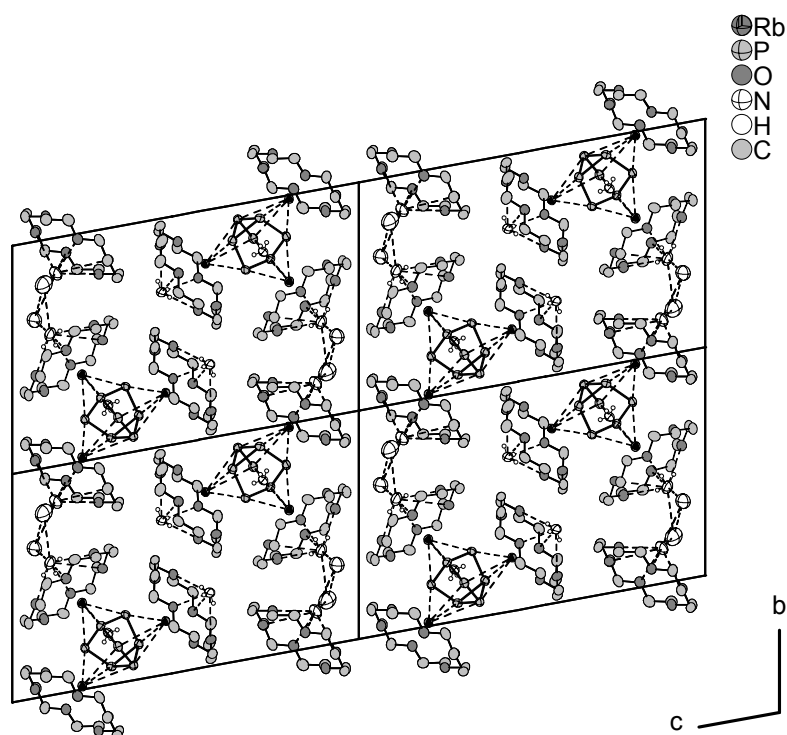


Abbildung 34: Projektion auf die bc -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.3.2.3 *NMR-spektroskopische Untersuchung*

In den NMR-Spektren zeigte sich lediglich das Signal des Kronenethers, jedoch nicht die des Polyphosphids, was an einer zu geringen Löslichkeit des Polyphosphids liegen könnte.

3.2.3.3 Darstellung von $(\text{PPh}_4)_2\text{HP}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

In einen Schenkel eines ausgeheizten H-Rohres wurden 119 mg Rb_4P_6 (0.23 mmol, 1eq), in den anderen Schenkel 378 mg Tetraphenylphosphoniumbromid (0.90 mmol, 4eq) vorgelegt. Es wurden etwa 20 mL trockenes Ammoniak auf das Rb_4P_6 aufkondensiert und für einige Stunden stehen gelassen. Die erhaltene gelborange Lösung wurde über die Fritte des H-Rohres auf PPh_4Br aufgegossen. Nach zwei Monaten Lagerung wurden dunkelrote, breite Kristallnadeln erhalten, welche moderate Empfindlichkeit gegenüber Erwärmung und Luft zeigten. Nach Auswahl eines zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Individuums, nach Lösung und Verfeinerung der Struktur, zeigte sich, dass es sich um das bereits in der Dissertation von Herrn Dr. Aschenbrenner beschriebene Hydrogenpolyphosphid $(\text{PPh}_4)_2\text{HP}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ handelte. Die dort beschriebene, außerordentliche Empfindlichkeit der Kristalle konnte nicht bestätigt werden.^[96]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen sich nur zwei Signale, ein Singulett von PPh_4^+ bei 21.6 ppm und ein weiteres Singulett bei 29.2 ppm, bei dem es sich wohl um Triphenylphosphinoxid handelt. Im ^1H -NMR-Spektrum kann man die Signale des Tetraphenylphosphoniumions, des Tetraphenylphosphinoxids und des Benzols identifizieren. Das HP_7^{2-} -Anion scheint aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht NMR-spektroskopisch nachweisbar zu sein. Deshalb wurde die Lösung über den Kristallen per Kapillare entfernt und die verbleibenden Kristalle in HF aufgenommen. Von dieser Lösung wurde wiederum aufgrund wohl zu geringer Löslichkeit kein NMR-Spektrum des HP_7^{2-} -Anions erhalten, lediglich die bereits oben beschriebenen Signale traten wieder auf.

3.2.3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$

Es wurden 90.0 mg (0.17 mmol) Rubidiumphosphid(4/6), 6.4 mg (0.92 mmol) Lithium und 238 mg (0.90 mmol) sublimiertes 18-Krone-6 in ein trockenes Schlenkrohr vorgelegt. Anschließend wurden etwa 15 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert, wobei man eine trübe, gelbe Lösung über schwärzlichem Bodenkörper erhielt. Nach sechs Tagen Lagerung bei -38°C wurden transparente, gelbgrüne Kristallplättchen erhalten, von denen ein geeignetes Individuum der Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurde.

3.2.3.4.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 9 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{73.50}\text{N}_{7.50}\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Rb}_2$	ρ_c [Mg/m^3]	1.339
Formelmasse [g/mol]	923.25	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [\AA]	0.71073
Raumgruppe	C2	Detektorabstand [mm]	70
a [\AA]	33.989(2)	φ - Bereich	0 bis 360°
b [\AA]	10.0683(5)	φ - Inkrement	0.6°
c [\AA]	11.0818(4)	T [K]	123
β [$^\circ$]	97.319(8)	$F(000)$	1940
V [\AA^3]	3002.5(2)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	2.296
Z	3	θ - Bereich	2.06 bis 25.93°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	19620	θ_{max}	25.93°
Zahl der unabhängigen Reflexe	8615	h	-41 bis 41
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8067	k	-11 bis 11
R_{int}	0.0417	l	-16 bis 16
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0409P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0289	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.0648	$\langle \Delta/\sigma \rangle_{\text{max}}$	0.003
S (alle Daten)	0.996	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.301
Zahl der unabhängigen Reflexe	8615	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.336
Parameter / Restraints	535 / 11	Flack-Parameter x	0.020(4)

Tabelle 9: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$

Die Struktur konnte in der Raumgruppe C2 mit Hilfe direkter Methoden gelöst werden. Eine empirische Absorptionskorrektur nach isotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome erfolgte mit dem Programm PLATON^[33] (DELrefABS). Anschließend wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. Wasserstoffatome wurden am Kronenether und an Rubidium koordinierenden Ammoniakmolekülen mittels eines Reitermodells lokalisiert und

isotrop verfeinert, sofern dies möglich war. H-Atome am Kristallammoniak konnten nur teilweise und unter Anwendung von SADI-Restraints durch zyklische Differenzfouriersynthesen aufgefunden werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit dem Programm PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft. Der Flack-Parameter verfeinerte auf 0.020(4), so dass der Kristall als Inversionszwilling beschrieben wurde.

3.2.3.4.2 Strukturbeschreibung

Lediglich ein Stickstoffatom (N8) besetzt die spezielle 2a-Lage der Raumgruppe C₂, alle anderen Atome okkupieren die allgemeine 4c-Lage. Als Anion liegt das *catena*-1,2,3-Trihydrogentriphosphid Dianion P₃H₃²⁻ vor, welches zwei Rubidiumkationen η^2 - und η^1 -artig koordiniert (Abbildung 35).

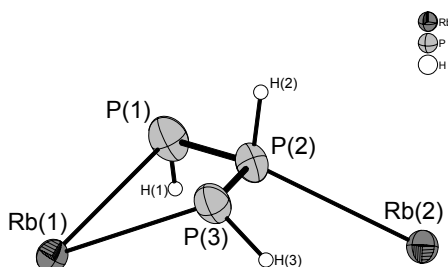


Abbildung 35 zeigt die Projektion des Trihydrogentriphosphidanions P₃H₃²⁻ und dessen Koordination an die Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) in [Rb(18C6)]₂(P₃H₃) · 7.5NH₃. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–P(2) 2.2073(11), P(2)–P(3) 2.1947(11), P(1)–H(1) 1.01(4), P(2)–H(2) 1.39(4), P(3)–H(3) 1.46(6), P(3)–P(2)–P(1) 115.18(4), P(3)–P(2)–H(2) 97.5(17), P(1)–P(2)–H(2) 94.5(18), P(2)–P(3)–H(3) 94(2), Rb(1)–P(3) 3.5198(9), Rb(1)–P(1) 3.6288(8), Rb(2)–P(2) 3.7012(8).

Das Rubidiumkation Rb(1) wird neben seiner Koordination an die endständigen P-Atome des *catena*-1,2,3-Trihydrogentriphosphidanions lediglich durch ein 18-Krone-6-Molekül komplexiert. Es ist um 1.1738(8) Å aus der Ausgleichsebene durch die O-Atome des Kronenethers ausgelenkt, die Rb–O-Abstände können Abbildung 36 entnommen werden, seine Koordinationszahl kann mit acht angegeben werden. Das Rubidiumkation Rb(2) koordiniert das zentrale Phosphoratom des P₃H₃²⁻ η^1 -artig, bindet an die Stickstoffatome N(2) und N(4) von zwei Ammoniakmolekülen und wird von einem weiteren Molekül Kronenether komplexiert. Es befindet sich 1.3215(9) Å

über einer Ausgleichsebene durch die O-Atome des Kronenethers, seine Koordinationszahl beträgt neun.

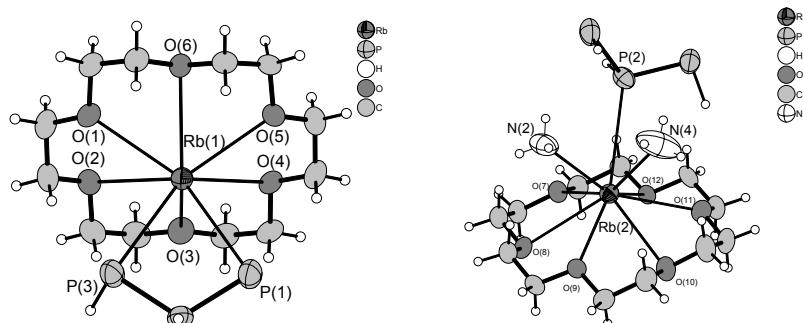


Abbildung 36: Koordinationssphäre der Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) in $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rb(1)–O(3) 2.958(2), Rb(1)–O(5) 2.9972(19), Rb(1)–O(1) 3.0335(18), Rb(1)–O(4) 3.078(2), Rb(1)–O(6) 3.1191(19), Rb(1)–O(2) 3.150(2), Rb(2)–O(7) 3.0172(19), Rb(2)–O(11) 3.0364(18), Rb(2)–O(9) 3.0485(19), Rb(2)–O(12) 3.115(2), Rb(2)–O(10) 3.218(2), Rb(2)–O(8) 3.2776(19). Rb(2)–N(2) 3.060(3), Rb(2)–N(4) 3.157(3).

In der Kristallstruktur treten zudem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen H(7), H(8) und H(9) des Ammoniakstickstoffatoms N(3) und den Sauerstoffatomen O(8), O(9), O(10) und O(12) auf, weiterhin wird das Ammoniakstickstoffatom N(5)#1 über H(11)#1 auch an O(9) gebunden (Abbildung 37). Das Ammoniakmolekül N(7) bildet sowohl N–H \cdots N- als auch N–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen aus.

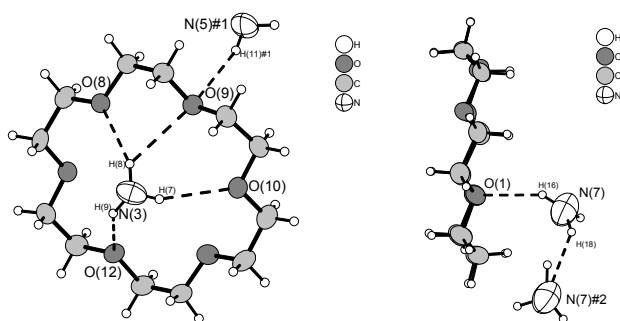


Abbildung 37: N–H \cdots O- und N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.
Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und –winkel [°]: D–H \cdots A, d(D–H), d(H \cdots A), \angle (DHA): N(3)–H(7) \cdots O(10), 0.88(6), 2.53(6), 3.353(4), 157(5); N(3)–H(8) \cdots O(8), 0.91(5), 2.33(5), 3.184(4), 156(5); N(3)–H(8) \cdots O(9), 0.91(5), 2.69(5), 3.363(4), 131(4); N(3)–H(9) \cdots O(12), 0.98(5), 2.79(5), 3.576(4), 137(4); N(5)#1–H(11)#1 \cdots O(9), 0.80(5), 2.52(5), 3.216(4), 146(4); N(7)–H(16) \cdots O(1), 0.95(5), 2.50(6), 3.352(5), 149(5); N(7)–H(18) \cdots N(7)#2, 1.10(7), 2.42(8), 3.308(10), 137(7). Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x, y+1, z; #2 –x+2, y, –z+1.

Die verbleibenden Hohlräume in der Struktur werden mit Ammoniakmolekülen aufgefüllt (Abbildung 38).

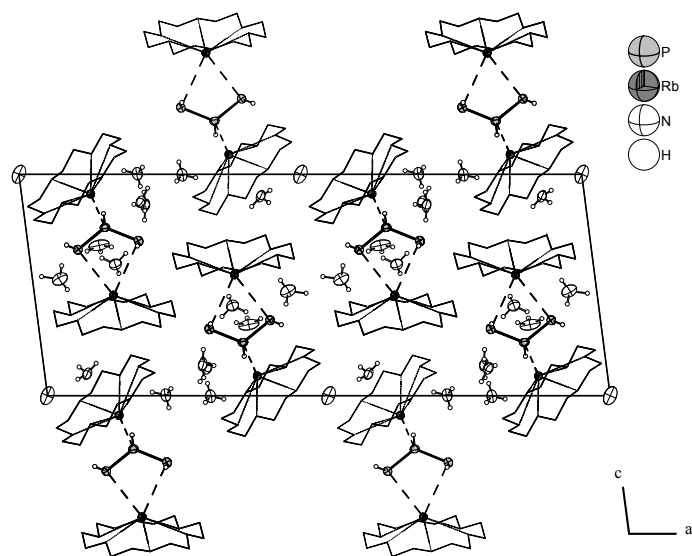


Abbildung 38: Projektion der Elementarzelle von $[\text{Rb}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$ auf die ac -Ebene. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kronenethermoleküle nur schematisch gezeigt zur besseren Übersicht.

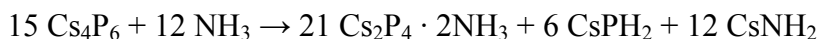
3.2.3.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sich drei Signale, die nicht eindeutig zuzuordnen sind: Ein Triplett bei -0.6 ppm, ein Dublett bei 1.93 ppm und ein Singulett bei 9.2 ppm. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum bleiben diese Signale bestehen, die Kopplungskonstanten betragen 464 Hz, 524 Hz und 549 Hz. Im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum finden sich die Singulett von 18-Krone-6 bei 3.56 ppm, von NH_2^- bei 5.2 ppm und einer Phosphor-Wasserstoff-Spezies bei 7.1 ppm, da letzteres Singulett im ^1H -NMR-Spektrum auf ein Dublett mit $J = 464$ Hz aufgespalten ist. Welche Phosphorspezies hier vorliegen bleibt unklar.

3.2.4 Reaktionen von Cäsiumphosphid(4/6) Cs_4P_6 in flüssigem Ammoniak

3.2.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Dicäsiumcyclotetraphosphid-Ammoniak(1/2) $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

Löst man etwa 100 mg Cs_4P_6 in flüssigem Ammoniak, so verbleibt so gut wie immer ein dunkler Bodenkörper und die Lösung wird gelb. Aus dieser Lösung kristallisierte bisher immer $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ aus, was somit als einfachste Darstellungsmethode für $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ angesehen werden kann, dessen röntgenographische Charakterisierung unter 3.2.9 angegeben ist. Aus einer typischen Ansatzgröße von 100 mg Cs_4P_6 in 10 mL flüssigem Ammoniak bei -78°C und einmonatiger Lagerung kann $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in Form gelber, würfelförmiger Kristalle erhalten werden. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann folgende, formale Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}8]\text{THF}$, TMS ext., $-35^\circ\text{C}/-60^\circ\text{C}$): $\delta = -1.43/-1.41$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 140 \text{ Hz}$, PH_2^-), 5.16/5.44 (s, NH_2^-); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-35^\circ\text{C}/-60^\circ\text{C}$): $\delta = 346.4/343.0$ (s, P_4^{2-}), $-269.2/-266.9$ (s, PH_2^-). ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., -35°C): $\delta = 346.4$ (s, P_4^{2-}), -269.2 (t, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 140 \text{ Hz}$, PH_2^-).

Weitere Darstellungsmöglichkeiten von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und seine Strukturbeschreibung finden sich unter 3.2.9 und 3.2.10.

3.2.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Bis(cäsium(18-Krone-6))-catenatrihydrogentriphosphid-Ammoniak(1/7) (Cs(18-Krone-6))₂(P₃H₃) · 7NH₃

Es wurden 100 mg Cs₄P₆ (0.14 mmol), 2 mg Lithium (0.28 mmol) und 74 mg 18-Krone-6 (0.28 mmol) in einem Schlenkrohr vorgelegt und etwa 15 mL Ammoniak einkondensiert. Hierbei beobachtet man eine recht trübe Gelbfärbung der Lösung, welche nach einer Weile blau wird. Nach eintägiger Lagerung bei –38 °C war die Lösung dunkelgrün, nach weiteren fünf Tagen Lagerung wurde die Lösung rötlich und es lagen nadelförmige, rote Kristalle vor. Nach einigen weiteren Tagen wurde die Lösung gelblich. An der Luft werden die Kristalle gelb und riechen deutlich nach Phosphanen. Auch im Öl werden die roten Kristalle innerhalb einer Minute gelb, scheinen sich aber sonst nicht zu verändern.

3.2.4.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 10 enthält kristallographische Informationen über die Verbindung.

Kristalldaten			
Summenformel	C ₂₄ H ₇₂ Cs ₂ N ₇ O ₁₂ P ₃	ρ _c [Mg/m ³]	1.447
Formelmasse [g/mol]	1009.62	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK _α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	Detektorabstand [mm]	
a [Å]	10.1662(7)	φ - Bereich	
b [Å]	30.577(2)	φ - Inkrement	
c [Å]	14.911(1)	T [K]	123
β [°]	90.0	F (000)	2064
V [Å ³]	4635.1	μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	1.729
Z	4	θ - Bereich	2.41 bis 27.83
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	12453	θ _{max}	27.83
Zahl der unabhängigen Reflexe	7351	h	–13 bis 11
Reflexe mit I > 2σ(I)	5523	k	–32 bis 40
R _{int}	0.0578	l	–19 bis 17
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F ²		w = 1 / (σ ² (F _o ²) + (0.1174P) ² + 0.0000P)	
R (F) (alle Daten)	0.0798	P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3	
wR(F ²) (alle Daten)	0.1754	(Δ/σ) _{max}	0.001
S	1.118	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	1.430
Zahl der unabhängigen Reflexe	7351	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	–1.919
Parameter / Restraints	455 / 12		

Tabelle 10: Kristallographisch relevante Daten zu (Cs@18C6)₂(P₃H₃) · 7NH₃.

Als mögliche Kristallsysteme ergaben sich monoklin und orthorhombisch, da die Lauegruppen praktisch gleiche interne R-Werte von 0.132 beziehungsweise 0.142

aufwiesen. Im Orthorhombischen waren zwei zweizählige Schraubenachsen, sowie eine *b*-Gleitung senkrecht auf die *c*-Achse zu erkennen, was zu keiner Raumgruppe führt. Eine Lösung und Verfeinerung in $P2_12_12$ und $P222_1$ brachte keinen Erfolg. Im Monoklinen findet man eine Aufstellung mit internem *R*-Wert von 0.129 sowie einer erfüllten 2_1 -Schraubenachse und einer *c*-Gleitspiegelebene senkrecht auf die *b*-Achse, was zur Raumgruppe $P2_1/c$ führt. Mittels direkter Methoden konnte die Struktur in dieser Raumgruppe gelöst werden. Während der Verfeinerung wurde das Zwillingsgesetz

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

verwendet, was einem Schwalbenschwanzzwilling entspricht. Dies senkte die R_1 -Werte von 0.216 auf 0.156 und die wR_2 -Werte von etwa 0.50 auf etwa 0.25. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells oder mittels Restraints isotrop verfeinert. Es konnten nicht alle H-Atome positioniert werden.

3.2.4.2.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $4e$ -Lage der Raumgruppe $P2_1/c$. Als anionische Baueinheit liegt das bereits vorgestellte $P_3H_3^{2-}$ -Anion vor. Die P–P-Bindungslängen betragen für P(1)–P(2) 2.208(4), für P(2)–P(3) 2.178(4) Å und liegen, verglichen mit denen in den Verbindungen $[Na(NH_3)_5][Na(NH_3)_3(P_3H_3)]^{[94]}$ (2.2184 Å) und $(Rb(18C6))_2(P_3H_3) \cdot 7.5NH_3$ (2.207(1) und 2.195(1) Å, siehe 3.2.3.4), im erwarteten Bereich. Der Winkel zwischen den Phosphoratomen hingegen beträgt lediglich 101.7(2)° und ist somit viel kleiner als in den oben genannten Verbindungen mit 113.08(2)° beziehungsweise mit 115.23(5)°. Die P–H-Abstände betragen 1.29(2) Å für P(1)–H(1), 1.29(2) Å für P(2)–H(2) und 1.30(2) Å für P(3)–H(3). Das Anion wird von zwei Cäsiumkationen ober- und unterhalb einer durch die Phosphoratome determinierten Ebene koordiniert, die Cäsium–Phosphor-Abstände haben Werte im Bereich zwischen circa 3.46 und 4.04 Å (Abbildung 39). Jedes Cäsiumkation wird von je einem Molekül 18-Krone-6 und je einem Ammoniakmolekül koordiniert, so dass sie eine Koordinationszahl von zehn aufweisen.

Auf der anderen Seite der beiden Kronenethermoleküle ist je ein Ammoniakmolekül mit seinem Stickstoffatom N(2) beziehungsweise N(5) über

N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, die zugehörigen H-Atome konnten leider nicht lokalisiert werden. N(2) und N(5) wirken wiederum als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren. N(3) doniert an N(5) und N(7) überbrückt mit seinen Wasserstoffatomen zwischen N(2) und N(5). Weitere Wasserstoffbrückenbindungen und deren Längen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 39 zu finden.

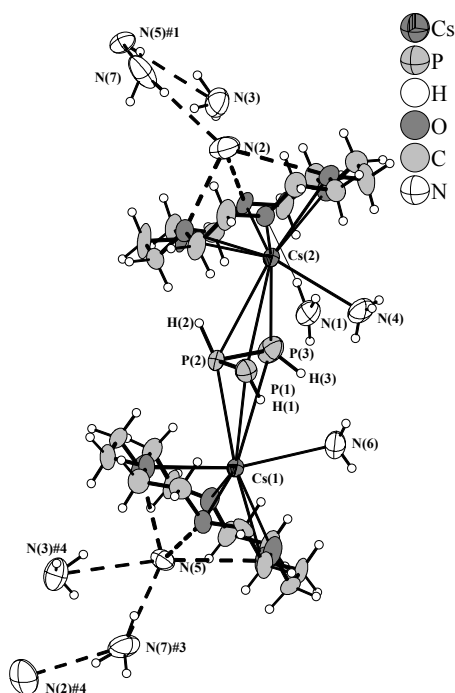


Abbildung 39 zeigt das $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ -Anion in $(\text{Cs}@18\text{C}_6)_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$, seine Koordination durch die Cäsiumionen und deren Koordinationssphäre. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und –winkel [°], D–H-Abstand, H···A-Abstand, D···A-Abstand, D–H···A-Winkel (D = Donor, A = Akzeptor): N(1)–H(4)···O(7): D–H 1.11, H···A 2.38, D···A 3.469(10), D–H···A 166.8; N(3)–H(12)···N(2): D–H 0.88, H···A 3.31, D···A 3.705, D–H···A 109.5; N(3)–H(10)···N(5)#1: D–H 1.11, H···A 2.59, D···A 3.537(10), D–H···A 142.2; N(7)–H(16)···N(2)#2: D–H 1.03(6), H···A 2.60(7), D···A 3.538(17), D–H···A 150(7); N(7)–H(18)···N(5)#3: D–H 1.03(6), H···A 2.58(8), D···A 3.49(2), D–H···A 147(9). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; #2 $x, -y+1/2, z-1/2$; #3 $-x+2, -y, -z$; #4 $2-x, y-1/2, 1/2-z$;

Durch die Verbrückung der $(\text{Cs}@18\text{C}_6)_2(\text{P}_3\text{H}_3)$ -Baueinheiten über N–H···O- und N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen entsteht das Bild eindimensional-unendlicher Zickzack-Ketten, welche entlang der *b*-Achse verlaufen (Abbildung 40).

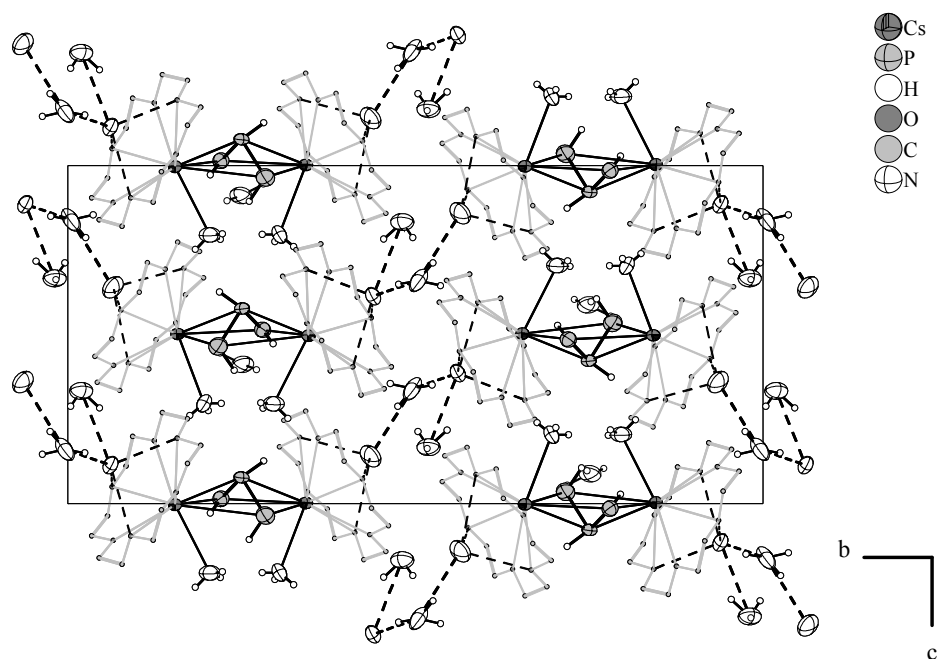


Abbildung 40 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $(\text{Cs@18C6})_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$ auf die bc -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome an den Kronenethermolekülen zur besseren Übersicht weggelassen, zudem sind Letztere nur isotrop und verkleinert dargestellt.

3.2.4.2.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Von dieser Verbindung konnte, wiederum wohl wegen zu geringer Löslichkeit, kein NMR-Spektrum erhalten werden.

3.2.5 ^{31}P -MAS-NMR-Spektren an Rb_4P_6 und Cs_4P_6

Unter der Vielzahl an Alkalimetall- und Erdalkalimetallpolyphosphiden^[1] nehmen die recht luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkalimetallhexaphosphide M_4P_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) eine Sonderstellung ein. Da sie planar und annähernd D_{6h} -symmetrisch sind, muss ein gewisser Mehrfachbindungsanteil in Betracht gezogen werden, um die Elektronenverteilung zu verstehen. Polyphosphidanionen mit Mehrfachbindungsanteilen gibt es bisher nicht viele, als weitere Beispiele können lediglich das P_4^{2-} -,^[2;3;113;114] das P_5^- -,^[74;76;78;80;81;115-118] und das P_3^{4-} -Anion^[119] herangezogen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit des P_6^{4-} -Ringanions zu Benzol überrascht es nicht, dass das P_6^{4-} -Anion in der Literatur als 10π -Aromat bezeichnet wurde,^[53] da eine Doppelbindung und vier der zehn freien Elektronenpaare genau der Hückelschen $4n + 2$ -Regel^[120-122] mit $n = 2$ entsprechen würden.

Durch die unter 3.2.1 ausführlich beschriebene, bereitwillige Disproportionierung der Cyclohexaphosphide P_6^{4-} in flüssigem Ammoniak erscheint eine Isolierung des P_6^{4-} -Anions außerhalb seiner binären Alkalimetallverbindungen – und einiger metallorganischer Komplexe^[123-127] – als schwierig, aber noch als prinzipiell möglich. Die binären Alkalimetallcyclohexaphosphide sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe $Fmmm$ mit zwei nicht-symmetrieäquivalenten Phosphoratomen auf den Wyckoff-Positionen $8h$ und $16m$, was zur Punktgruppe D_{2h} ($2/mmm$) für das P_6^{4-} -Anion führt.

Die P–P-Bindungslängen sind aufgrund der Lagesymmetrie unterschiedlich und betragen etwa 2.14 und 2.16 Å, was gut mit der Bindungslänge im P_4^{2-} -Anion vergleichbar ist. Aus der Bindungslänge kann aber im Allgemeinen nicht auf das Vorliegen von für Aromatizität charakteristischen Bindungen geschlossen werden, da zum Beispiel die Bindungslängen von der trigonalen Basis zu den formal negativ geladenen P-Atomen im P_7^{3-} ebenso nur etwa 2.14 Å lang sind, es sich aber eindeutig um Einfachbindungen handelt.^[113] Das P_6^{4-} -Anion kann zudem als Ligand in einigen metallorganischen Komplexen erhalten werden, wobei dort natürlich die Frage nach dessen tatsächlicher Ladung und elektronischer Struktur aufgrund der Bindung zu Übergangsmetallen offen bleibt.^[123-131] Bisher haben alle Versuche zur Beobachtung des P_6^{4-} -Anions in Lösung außerhalb seiner hochkoordinierenden Umgebung im binären

Festkörper (Abbildung 41) oder außerhalb von metallorganischen Komplexen nicht zum Erfolg geführt.

Zudem wurde gezeigt, dass die Zuordnung eines Singulett in ^{31}P -NMR-Spektren von in en gelöstem M_4P_6 zu P_6^{4-} falsch ist (siehe 3.2.5 und 3.2.13); das Singulett konnte dem P_4^{2-} -Anion, welches Aromatizität der freien Elektronenpaare zeigt, zugeordnet werden.^[2;3;53;113;132] Da die röntgenographisch ermittelte Symmetrie des P_6^{4-} -Anions lediglich eine gemittelte sein kann, wurde versucht, die lokale Symmetrie des Anions durch ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektroskopie an Rb_4P_6 und Cs_4P_6 zu bestimmen. Außerdem gibt es noch keine experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen und somit auch noch keinerlei weitere experimentelle Hinweise auf die mögliche Aromatizität des Systems.

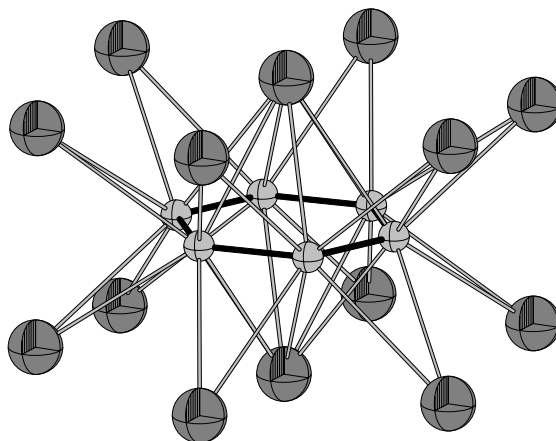


Abbildung 41 zeigt eine Projektion der Koordinationssphäre des P_6^{4-} -Anions in den M_4P_6 -Phasen ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Wie man dem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Rb_4P_6 bei 13 kHz und 300 K (Abbildung 42, oben) entnehmen kann, zeigen sich zwei Signale in einem Verhältnis von 2:1 bei -54.9 ppm ($\text{csa} = -548$ ppm, $\eta = 0.27$, Halbwertsbreite 0.8 kHz) und -68.1 ppm ($\text{csa} = -533$ ppm, $\eta = 0.25$, Halbwertsbreite 1.0 kHz).

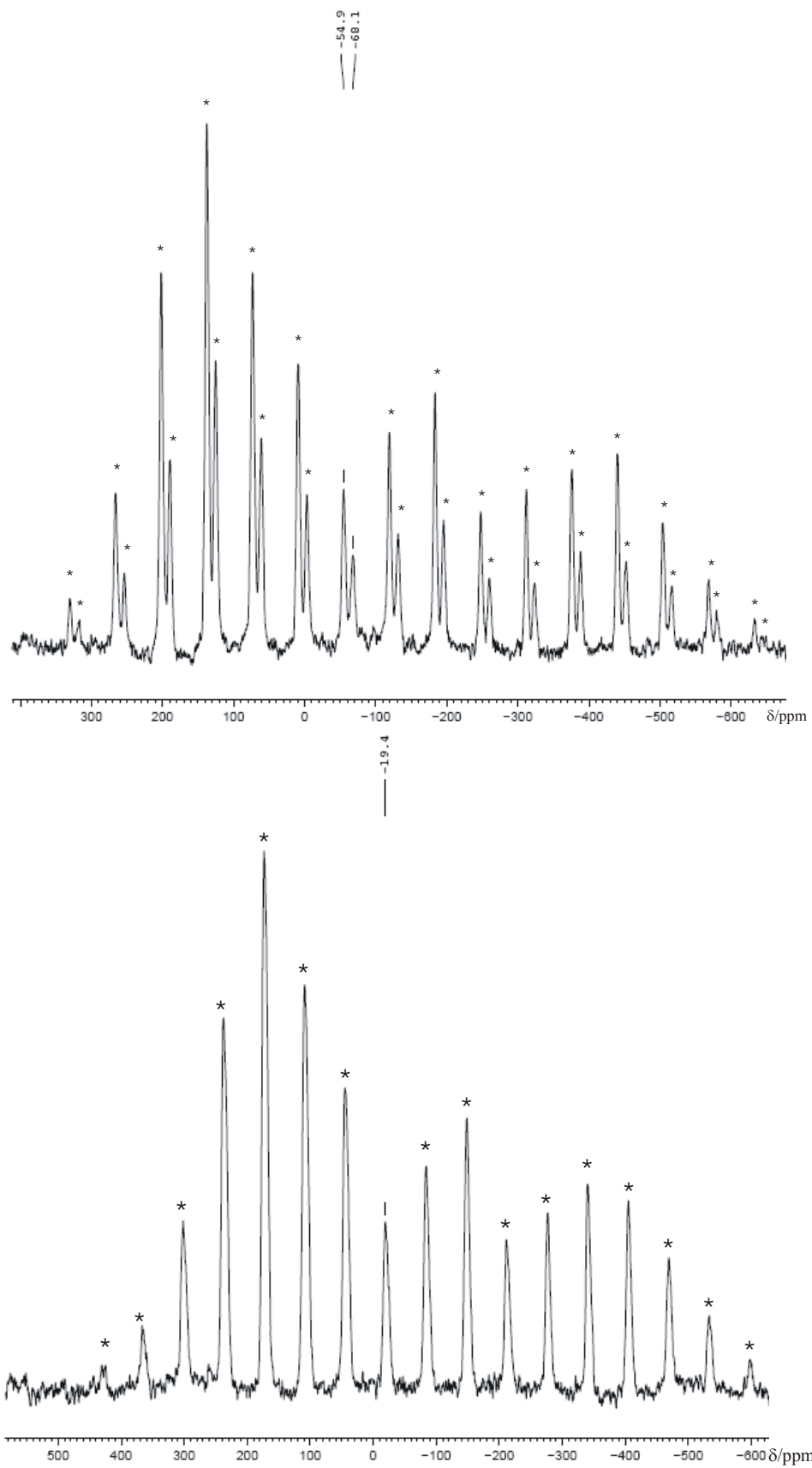


Abbildung 42 zeigt die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Rb_4P_6 (oben) und Cs_4P_6 (unten) bei 13 kHz und 300 K. Spinseitenbanden sind mit Sternchen markiert.

Dies bestätigt die röntgenographisch ermittelte Symmetrie und bedeutet zudem die Abwesenheit einer Tieffeldverschiebung, wie sie für ein aromatisches System zu erwarten wäre. Die chemische Verschiebung des aromatischen P_5^- -Anions beträgt etwa 470 ppm (NaP_5 in THF bei 25 °C), die des P_4^{2-} -Anions beträgt etwa 349 ppm (Cs_2P_4 in flüssigem Ammoniak, -35 °C). Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von Cs_4P_6 (Abbildung 42, rechts) bei 13 kHz und 300 K zeigt sich nur ein Signal bei -19.4 ppm ($c_{sa} = -536$ ppm, $\eta = 0.30$). Dieses Signal hat allerdings eine beträchtliche Halbwertsbreite von circa 1.5 kHz, so dass aus diesem Grund, aber auch wegen der Form des Signals, davon ausgegangen werden kann, dass es sich um zwei nicht aufgelöste Signale handelt. Allerdings konnten weitere Messungen bei höheren Rotationsfrequenzen die Auflösung nicht erhöhen, so dass die Signale nicht getrennt werden konnten. Wie dem auch sein mag, eine chemische Verschiebung von -19.4 ppm passt nicht zu einem aromatischen Phosphorsystem.

Trotz der offensichtlichen Ähnlichkeiten zu anderen zyklischen, planaren Polyphosphidanionen, trotz der Ähnlichkeit zu Benzol und trotz der Schwierigkeit, die elektronische Struktur des P_6^{4-} -Anions mit nur einer Valenzstrichformel wiederzugeben, kann das Konzept der Aromatizität nicht zur Erklärung des Cyclohexaphosphidanions P_6^{4-} in den binären Alkalimetallverbindungen herangezogen werden.

3.2.6 Einführung: Reaktionen von Diphosphan(4) P_2H_4 in flüssigem Ammoniak

Über die Chemie des Diphosphans(4) in flüssigem Ammoniak ist sehr wenig bekannt, so dass Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet lohnenswert erscheinen. Trotz des hohen Aufwands für die Herstellung und Handhabung von P_2H_4 ist dieses einfachste Polyphosphan ein ausgezeichnetes Synthon für die Darstellung neuer gesättigter und ungesättigter Polyphosphide und Polyphosphane.

Im Rahmen der Diplomarbeit ist es bereits gelungen, durch Reduktion von P_2H_4 mit Cäsium in flüssigem Ammoniak das aromatische Cyclotetraphosphid-Dianion P_4^{2-} in der ionogenen Verbindung $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ darzustellen und zu charakterisieren.^[132] P_4^{2-} schließt eine Lücke bei den potentiell aromatischen, isovalenz-elektronischen homoatomaren Vierringen der Pentele und Chalkogene.

Diphosphan(4) P_2H_4 wird, wie beschrieben durch Hydrolyse von Calciumphosphid nach M. Baudler dargestellt wird.^[14;36] Diphosphan(4) erscheint aufgrund seiner Eigenschaften als denkbar ungünstiges Edukt: Bei Temperaturen über $-30\text{ }^\circ\text{C}$ oder unter Lichteinfluss zerfällt es in die Elemente. Spuren von Säure zersetzen es ebenfalls, so dass alle mit Diphosphan(4) in Berührung kommenden Glasgeräte alkalisiert werden müssen. Mit Spuren von Sauerstoff ist Diphosphan(4) pyrophor, was mit dem bei der Hydrolyse von Calciumphosphid auch entstehenden Wasserstoff zu heftigen Explosionen führen kann.^[36;85]

Über die Chemie des Diphosphans(4) ist noch wenig bekannt, so wurden bisher Umsetzungen mit n-Butyllithium, Diboran, Boran-THF(1/1) in THF von M. Baudler et al. durchgeführt und die entstehenden Hydrogenpolyphosphide beziehungsweise Polyphosphide NMR-spektroskopisch untersucht.^[64;67;69;70;75;82;83] Eine Interpretation der NMR-Spektren ist aufgrund der vielfältigen Kopplungsmöglichkeiten ($^1J(P,H)$, $^2J(P,H)$, $^3J(P,H)$, $^1J(P,P)$, $^3J(H,H)$, etc.) nicht trivial (v.i.), durch die Simulation von Aufspaltungsmustern kann jedoch eine Signalzuordnung wesentlich erleichtert werden. Eine systematische Berechnung der chemischen Verschiebungen mit quantenchemischen Methoden ist bisher noch nicht erfolgt.

Diphosphan(4) selbst ist in flüssigem Ammoniak nicht stabil. Bei den Zersetzungsprodukten handelt es sich wahrscheinlich um

Ammoniumhydrogenpolyphosphide, deren Charakterisierung wiederum NMR-spektroskopisch erfolgte (Abbildung 43, Abbildung 44).^[45]

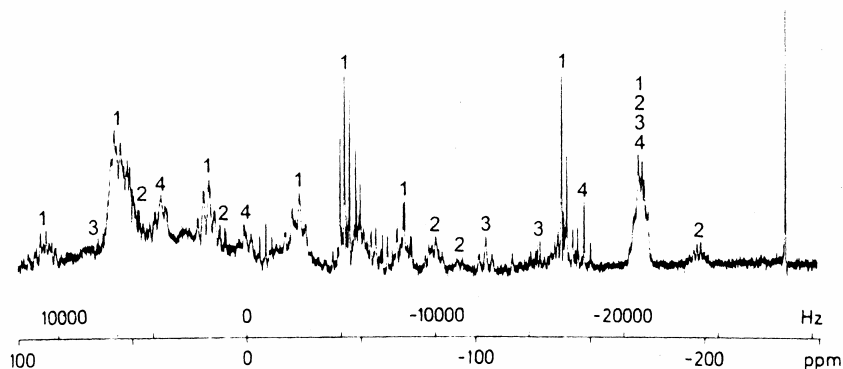


Abbildung 43: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Polyphosphidgemisches aus der Reaktion von Diphosphan(4) mit flüssigem Ammoniak ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 121.5 MHz) ; 1 = $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_{14}$, 2 = $(\text{NH}_4)_3\text{P}_{19}$, 3 = $(\text{NH}_4)_3\text{P}_{21}$, 4 = $(\text{NH}_4)_2\text{P}_{16}$ nach ^[45].

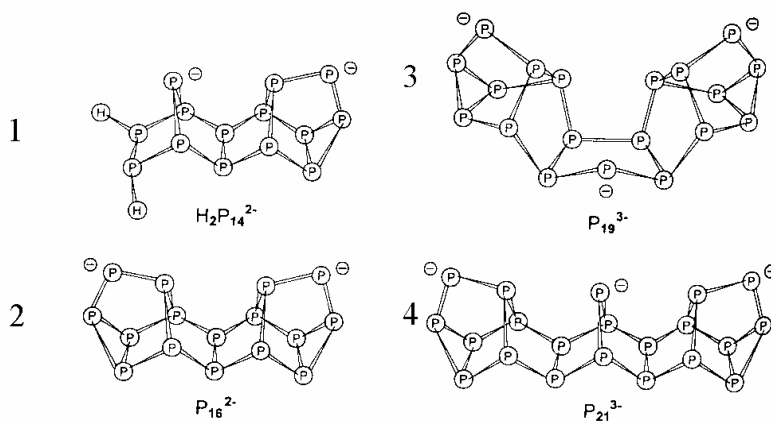


Abbildung 44: Aus der Reaktion von Diphosphan(4) mit flüssigem Ammoniak gebildete Molekülanionen nach ^[45]

Im Folgenden wird nun über die Ergebnisse der Chemie des Diphosphan(4) in flüssigem Ammoniak berichtet. Als hauptsächliche Probleme dieser Chemie sind zu nennen:

- Die zum Teil schlechte Kristallisationsneigung der meist roten oder dunkelroten Lösungen.
- Die spontane Entzündung des Gasgemisches beim Öffnen eines Schlenkrohres.
- Das Undichtwerden der Schlenkrohre im Gefrierschrank aufgrund von Überdruck durch Monophosphan(3).

- Die häufige Kristallisation der Heptaphosphanortricyclane
- Die mangelhafte Kontrolle der Verhältnisse der Edukte

Nichts desto trotz konnte das Dihydrogen-*catena*-triphosphid-Dianion $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$ in der Verbindung $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3$ dargestellt werden, dessen Koordinationssphäre derjenigen des radikalischen P_3^{4-} -Anions im K_4P_3 sehr ähnlich ist.

Auf das gelbe, thermische und photolytische Zersetzungsprodukt des Diphosphan(4) und dessen Reaktionen sowie auf das schwarze Produkt der Reaktion von Diphosphan(4) mit flüssigem Ammoniak wird in den Abschnitten 3.1.8, 3.2.10 und 3.2.19 gesondert eingegangen.

Zudem ist es gelungen, die Verbindung $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ relativ gut reproduzierbar aus Disphosphan(4) darzustellen, wobei es jedoch mit wechselnden Mengen an $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ verunreinigt sein kann. Die Kristalle können aber optisch gut unterschieden werden – $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ ist orange, Cs_2P_4 ist gelb – so dass eine Trennung unter dem Mikroskop möglich ist.

Darauf folgend wird auf weitere Synthesewege des $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ eingegangen sowie seine thermische Stabilität und seine chemische Verschiebung im NMR-Experiment ausführlich diskutiert.

3.2.7 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$

Es wurden 0.422 g Rubidium (4.94 mmol) im Schlenkrohr vorgelegt und etwa 5 mL Diphosphan(4) aufkondensiert. Am folgenden Tag wurde Ammoniak aufkondensiert, wobei man eine rote Suspension erhielt. Nach einem Jahr Lagerung bei -40°C war der Ansatz trocken gefallen, ein erneutes Einkondensieren von Ammoniak führte zu einer blauen Lösung, welche nach zwei Wochen orange wurde und orange, blöckchenförmige Kristalle enthielt. Von diesen wurde ein geeignetes Exemplar röntgenographisch untersucht.

3.2.7.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 11 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_3\text{NP}_3\text{Rb}_3$	$\rho_c [\text{Mg/m}^3]$	2.589
Formelmasse [g/mol]	923,25	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge [\AA]	0,71073
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Detektorabstand [mm]	60.0
<i>a</i> [\AA]	12.971(2)	φ - Bereich	0 bis 360°
<i>b</i> [\AA]	9.659(1)	φ - Inkrement	1.0°
<i>c</i> [\AA]	15.085(3)	<i>T</i> [K]	123
		<i>F</i> (000)	1344
<i>V</i> [\AA^3]	1890.0(5)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	15.896
<i>Z</i>	8	θ - Bereich	2.70 bis 27.95°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	30514	θ_{max}	27.95°
Zahl der unabhängigen Reflexe	2259	<i>h</i>	-16 bis 17
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1546	<i>k</i>	-12 bis 12
<i>R</i> _{int}	0.1351	<i>l</i>	-19 bis 19
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0645P)^2 + 0.0000P)$	
<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0.0682	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
<i>wR</i> (F^2) (alle Daten)	0.1082	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000
<i>S</i>	0.932	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	2483,000
Zahl der unabhängigen Reflexe	2259	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	-0.898
Parameter / Restraints	84/3	Flack-Parameter <i>x</i>	–

Tabelle 11: Kristallographisch relevante Daten zu $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe *Pbca* mit Hilfe direkter Methoden gelöst werden. Eine Absorptionskorrektur erfolgte mit X-Red und X-Shape.^[31;32] Anschließend wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome zur Verfeinerung freigegeben. H-Atome am Kristallammoniak konnten unter Anwendung von SADI-Restraints durch zyklische Differenzfouriersynthesen aufgefunden werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der

Nichtwasserstoffatome mit dem Programm PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft.

3.2.7.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $8c$ Position der Raumgruppe $Pbca$. Als Anion liegt das bereits bekannte $P_3H_2^{3-}$ -Ion vor. Es wird von elf zum Teil symmetrieäquivalenten Rubidiumkationen umgeben, was nur vier Alkalimetallkationen weniger sind als in der Koordinationssphäre des P_3^{4-} -Anions der binären Festkörperverbindung K_4P_3 (Raumgruppe $Cmcm$).^[119] Die Koordinationssphäre der beiden Anionen ist bis auf das Fehlen dieser vier symmetrieäquivalenten Kationen sehr ähnlich, es bietet sich somit ein kurzer Vergleich an. Die P–P-Bindungslängen betragen 2.236(2) Å für P(1)–P(2) und 2.222(2) Å für P(2)–P(3), der Bindungswinkel beträgt 112.2(1)°. Im Falle des K_4P_3 belaufen sich die entsprechenden Größen auf 2.183(2) Å und 118.07(7)°. Die P–H-Abstände betragen 1.3(1) und 1.4(1) Å.

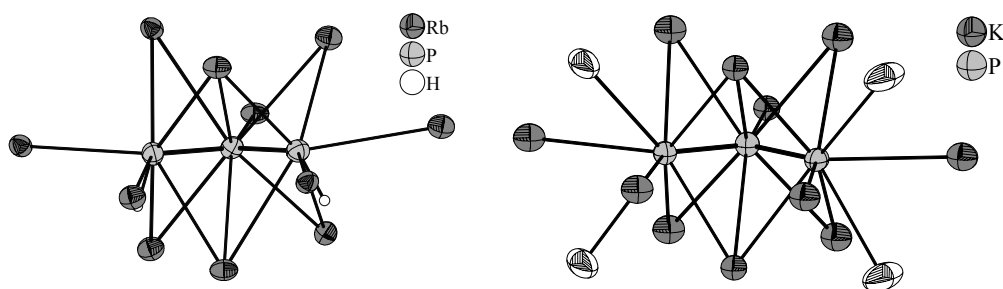


Abbildung 45 zeigt einen Vergleich der Koordinationssphären des $P_3H_2^{3-}$ -Anions in $Rb_3(P_3H_2) \cdot NH_3$ mit dem P_3^{4-} -Anion in K_4P_3 .^[119] Die Symmetrieäquivalenten des Kaliumions K(1) wurden weiß gezeichnet. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Rubidium–Phosphor-Abstände liegen im Bereich von circa 3.33 bis 3.77 Å, die Kalium–Phosphor-Abstände im Bereich von 3.33 bis 3.57 Å. Abbildung 46 zeigt die Koordinationssphären der Rubidiumionen Rb(1), Rb(2), Rb(3) sowie des Ammoniakmoleküls. Die Koordinationszahl des Rb(1) beträgt sieben, jene von Rb(2) acht und jene von Rb(3) sieben, so dass durch die Kation-Anion-Wechselwirkungen ein dreidimensional-unendliches Raumnetz entsteht. Bindungslängen und –winkel können der Bildunterschrift zu Abbildung 46 entnommen werden. Durch die Koordination des Ammoniakmoleküls an drei Rubidiumionen Rb(1) und Rb(2) bildet sich eine trigonale Pyramide aus, welche über die Rb(2)#12 und Rb(2)#16-Kante mit einer weiteren, symmetrieäquivalenten Pyramide verknüpft ist, so dass formal eine $[Rb_4(NH_3)_2]^{4+}$ -

Einheit entsteht. Es treten keine Wasserstoffbrückenbindungen auf. Abbildung 47 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-Ebene.

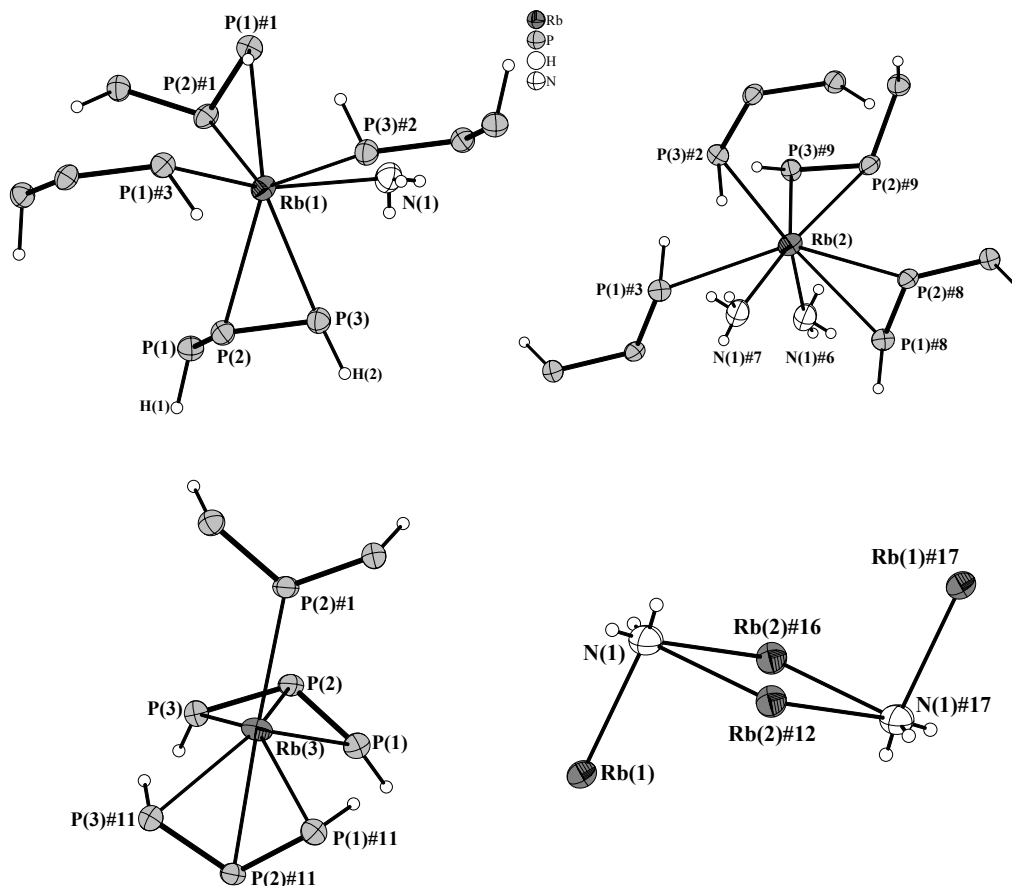


Abbildung 46 zeigt die Koordinationssphären von Rubidium Rb(1), Rb(2), Rb(3), sowie des Ammoniakmoleküls N(1) in $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rb(1)–N(1) 3.210(7), Rb(1)–P(2)#1 3.461(2), Rb(1)–P(3) 3.4797(19), Rb(1)–P(3)#2 3.4872(19), Rb(1)–P(1)#3 3.5381(19), Rb(1)–P(1)#1 3.560(2), Rb(1)–P(2) 3.6505(19), Rb(2)–N(1)#6 3.258(7), Rb(2)–N(1)#7 3.307(7), Rb(2)–P(1)#8 3.5246(19), Rb(2)–P(3)#2 3.6204(19), Rb(2)–P(1)#3 3.700(2), Rb(2)–P(3)#9 3.704(2), Rb(2)–P(2)#8 3.7101(19), Rb(2)–P(2)#9 3.763(2), Rb(3)–P(1) 3.323(2), Rb(3)–P(3) 3.427(2), Rb(3)–P(2)#1 3.4733(19), Rb(3)–P(3)#11 3.5363(19), Rb(3)–P(1)#11 3.5502(19), Rb(3)–P(2)#11 3.5750(19), Rb(3)–P(2) 3.683(2), N(1)–Rb(2)#16 3.258(7), N(1)–Rb(2)#12 3.307(7).

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$;

#2 $-x+1, -y, -z+1$; #3 $x+1/2, y, -z+3/2$; #4 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #5 $-x+3/2, -y, z+1/2$;

#6 $-x+3/2, y-1/2, z$; #7 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #8 $-x+3/2, -y, z-1/2$; #9 $x+1/2, -y-1/2, -z+1$;

#10 $-x+2, -y, -z+1$; #11 $-x+1/2, y+1/2, z$; #12 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #13 $x-1/2, y, -z+3/2$;

#14 $-x+1/2, y-1/2, z$; #15 $x-1/2, -y-1/2, -z+1$; #16 $-x+3/2, y+1/2, z$; #17 $1-x, 1-y, 1-z$.

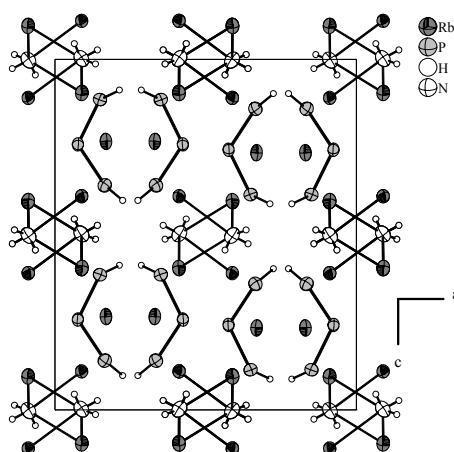


Abbildung 47 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$ auf die ac -Ebene.

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vergleicht man dieses $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$ -Anion mit bereits Bekannten aus den Verbindungen $\text{K}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_5(\text{P}_3\text{H}_2)_2$ und $\text{K}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot 2\text{NH}_3$,^[96;109] so erkennt man, dass sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel recht ähnlich sind. Die P–P-Bindungslängen betragen 2.236(2) Å für P(1)–P(2) und 2.222(2) Å für P(2)–P(3), der Bindungswinkel beträgt 112.2(1)°. In $\text{K}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_5(\text{P}_3\text{H}_2)_2$ und $\text{K}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ betragen sie 2.232(4) Å beziehungsweise 2.211 Å und 113.30° beziehungsweise 115.58(5)°.^[96;109]

3.2.7.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Auch von dieser Verbindung konnte kein NMR-Spektrum in Lösung erhalten werden.

3.2.8 Diskussion der P–P–P-Bindungswinkel verschiedener *catena*-Triphosphide und Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen

Wie man den Strukturbeschreibungen der hier vorgestellten Hydrogenpolyphosphide $[\text{Rb}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$ unter 3.2.3.4 und 3.2.4.2 entnehmen kann, sind die P–P–P-Bindungswinkel der $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ -Anionen mit 115.23(5) und 101.7(2)° deutlich unterschiedlich. In Tabelle 12 sind die experimentell bestimmten P–P-Bindungslängen und P–P–P-Bindungswinkel einiger (Hydrogen)-*catena*-Triphosphide sowie ein Vergleich mit berechneten Werten aufgeführt.

Verbindung	Spezies	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
$\text{LaP}_2^{[133]}$	P_3^{5-}	2.21(2), 2.24(2)	107.6(5)
$\text{K}_4\text{P}_3^{[119]}$	P_3^{4-}	2.183(1)	118.07(7)
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5][\text{Na}(\text{NH}_3)_3(\text{P}_3\text{H}_3)]^{[94]}$	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.218(4)	113.08(2)
$[\text{Rb}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$ (3.2.3.4)	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.207(1), 2.195(1)	115.23(5)
$[\text{Cs}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$ (3.2.4.2)	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.208(4), 2.178(4)	101.7(2)
$\text{K}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_5(\text{P}_3\text{H}_2)_2^{[109]}$	$\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$	2.232(4)	113.30(4)
$\text{K}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot 2\text{NH}_3^{[96]}$	$\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$	2.211(2)	115.58(5)
$\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$ (3.2.7)	$\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$	2.236(2), 2.222(2)	118.07(7)
P_3H_5 (Raman) ^[50]	P_3H_5	-	104.5°
Rechnungen ^[134]	Anion	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
HF/I	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.23	116.80
HF/II	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.24	116.73
B3LYP/I	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.26	118.19
B3LYP/II	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.27	118.63
MP2/I	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.22	116.98
MP2/II	$\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$	2.27	117.35
HF/I	NaP_3H_3^-	2.24	111.19
HF/II	NaP_3H_3^-	2.25	111.94
MP2/I	NaP_3H_3^-	2.23	112.63
MP2/II	NaP_3H_3^-	2.24	112.18

I:6-311G(3df,3pd)II:aug-VTZ^[135]

Tabelle 12 zeigt einen Vergleich der gemessenen und berechneten Bindungslängen und –winkel in (Hydrogen)-*catena*-Triphosphiden.

Man erkennt, dass die experimentell bestimmten P–P–P-Bindungswinkel der (Hydrogen)-*catena*-Triphosphide meist über 110° liegen, die einzigen Ausnahmen hierzu bilden das LaP_2 , das $[\text{Cs}(18\text{C}6)]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$ und die Stammverbindung

Triphosphan(5) P_3H_5 . Aus den experimentellen Befunden kann geschlossen werden, dass der Bindungswinkel der (Hydrogen)-*catena*-Triphosphide stark von der Umgebung und der Art der Koordination abhängig ist. In quantenchemischen Strukturoptimierungen ergab sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten,^[134] wobei die Bindungslängen etwas länger sind, die Bindungswinkel aber im gleichen Bereich über 110° liegen.

Berechnungen der Schwingungsfrequenzen ergaben,^[134] dass die P–P–P-Beugung generell die am zweitniedrigst liegende Mode ist und kleine Schwingungsfrequenzen von circa 150 cm^{-1} aufweist. Das Potential der Schwingung ist fast harmonisch und weist eine Kraftkonstante von lediglich $0.026\text{ mHartree/}^\circ$ auf.

Die quantenchemischen Rechnungen belegen also die Flexibilität der P–P–P-Bindung. Aus ihnen kann man schließen, dass der P–P–P-Winkel unter geringem Energieaufwand durch die Koordination von Kationen verändert werden kann.

3.2.9 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

In ein mehrfach ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 1.1 g destilliertes Cäsium vorgelegt (8.27 mmol) und bei -78°C unter schwachem Rotlicht etwa 2 mL Diphosphan(4) einkondensiert. Nach viertägiger Lagerung bei -40°C erhielt man türkise und orange feste Produkte neben Restcäsium unter Diphosphan(4). Es wurden etwa 10 mL Ammoniak aufkondensiert, worauf eine heftige Gasentwicklung einsetzte und sich die Lösung blau färbte. Nach weiterer, sechstägiger Lagerung bei -40°C erhielt man eine gelblich-grüne Lösung, welche einen bräunlichen Bodenkörper und gelbe, würfelförmige Kristalle enthielt. Von diesen Kristallen wurden mehrere Exemplare röntgenographisch untersucht, wobei Zellbestimmungen die Gleichheit der Zellen der verschiedenen Kristalle zeigten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ als Hauptprodukt vorliegt.

3.2.9.1 Röntgenographische Charakterisierung

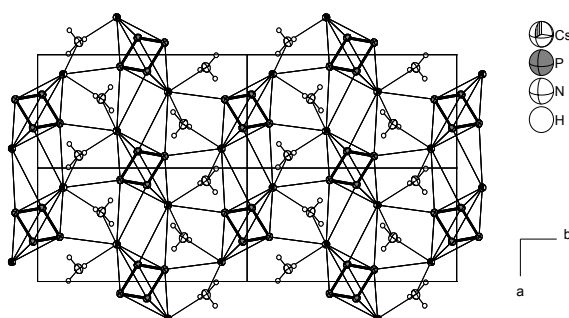
In Tabelle 13 sind relevante Daten für die Strukturbestimmung von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{Cs}_2\text{P}_4\text{N}_2\text{H}_6$	$\rho_c [\text{g}/\text{cm}^3]$	2.611
Formelmass [g/mol]	423.77	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	$P2_1/a$	Detektorabstand [mm]	60
a [Å]	6.6580(7)	φ - Bereich	$0^\circ - 360^\circ$
b [Å]	12.5788(11)	φ - Inkrement	1.5°
c [Å]	6.7026(7)	T [K]	123
β [°]	106.179(11)	$F(000)$	380
V [Å ³]	539.11(9)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	7.287
Z	2	θ - Bereich	$3.16^\circ - 25.96^\circ$
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	9093	θ_{\max}	25.96°
Zahl der unabhängigen Reflexe	1259	h	-8 bis 8
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1189	k	-16 bis 16
R_{int}	0.0575	l	-8 bis 8
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0240P)^2 + 0.3145P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0206	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.0477	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
S (alle Daten)	1.145	$\Delta\rho_{\max} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0.812
Zahl der unabhängigen Reflexe	1259	$\Delta\rho_{\min} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	-0.504
Parameter / Restraints	49 / 0		

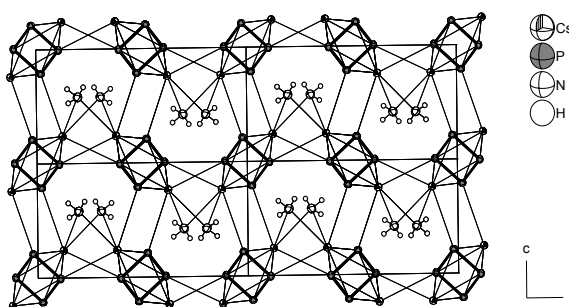
Tabelle 13: Kristallographische Daten für $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

3.2.9.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Cs^+ -Kationen und P_4^{2-} -Anionen, in welches wenig Ammoniak eingelagert ist (Abbildung 48, Abbildung 49). Die N–N-Abstände liegen mit 3.6 Å außerhalb der für N–H–N-Wasserstoffbrückenbindungen üblichen Werte, so dass Wechselwirkungen zwischen den NH_3 -Molekülen unberücksichtigt bleiben können.



**Abbildung 48: Netzwerkstruktur von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Projektion auf die ab -Ebene;
Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit;**



**Abbildung 49: Netzwerkstruktur von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Projektion auf die bc -Ebene;
Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit**

Sofort erkennt man die fast quadratischen, planaren Cyclotetraphosphid-Dianionen, in welchen der mittlere Phosphor–Phosphor-Abstand 2.147 Å beträgt

(Abbildung 50, Tabelle 14). Die Phosphor-Atome liegen auf allgemeinen Lagen (Wyckoff Symbol 4e).

Das Cyclotetraphosphid-Dianion ist insgesamt von acht äquivalenten Cs^+ -Kationen auf der allgemeinen Lage umgeben. Durch die Koordination des Cäsiums über und unter der Ringebene entsteht der Eindruck der O_h -Symmetrie. Allerdings beträgt der kürzeste Cäsium–Phosphor-Abstand im Oktaeder circa 3.7 \AA , das Cäsiumion ist leicht (um etwa 0.18 \AA) vom Lot auf das Ringzentrum in Richtung P(1) ausgelenkt und liegt ungefähr 3.41 \AA über der Ringebene, so dass man bestenfalls von einer verzerrten D_{4h} -Symmetrie sprechen könnte. Die Punktgruppe der Cs_2P_4 – Einheit ist C_i .

Betrachtet man weiterhin die Koordinationssphäre des Cyclotetraphosphid-Dianions (Abbildung 50, Tabelle 14), so fällt ein kürzester Cäsium–Phosphor-Abstand (P(2)–Cs(1)#8) von etwa 3.67 \AA auf; die Koordination am betrachteten P_4^{2-} - Ring erfolgt seitlich, so dass der eventuell gewonnene Eindruck von zu Schichten verknüpften Oktaedern trägt.

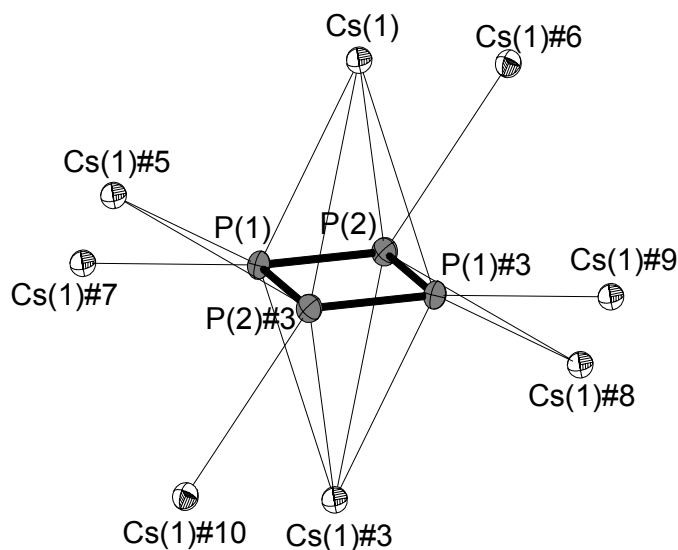


Abbildung 50: Koordinationssphäre von P_4^{2-} in $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
#3 $-x+1, -y, -z$; #5 $-x, -y, -z$; #6 $x+1/2, -y+1/2, z$; #7 $x, y, z-1$; #8 $x+1, y, z$; #9 $-x+1, -y, -z+1$;
#10 $-x+1/2, y-1/2, -z$;

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
P(1)-P(2)	2.146(1)	P(1)-Cs(1)#7	3.7529(8)
P(1)-P(2)#3	2.1484(9)	P(2)-Cs(1)	3.7089(8)
P(1)-Cs(1)	3.7665(8)	P(2)-Cs(1)#3	3.7651(7)
P(1)-Cs(1)#3	3.7023(7)	P(2)-Cs(1)#6	3.7587(7)
P(1)-Cs(1)#5	3.8937(8)	P(2)-Cs(1)#8	3.6742(9)
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]
P(1)-P(2)-P(1)#3	89.76(4)	P(2)-P(1)#3-P(2)#3	90.24(4)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel zu Abbildung 50

Abbildung 51 zeigt die Koordinationssphäre des Cäsium-Kations. Alle Cyclotetraphosphid-Dianionen sind kristallographisch äquivalent. Ein P_4^{2-} -Molekül koordiniert η^4 -artig (v.s.), die Cäsium–Phosphor-Abstände liegen bei etwa 3.70 und 3.76 Å (Tabelle 15). Zwei weitere P_4^{2-} -Moleküle bilden je einen Kontakt zum Cäsiumion mit Abstand von 3.75 beziehungsweise 3.76 Å aus, das verbleibende P_4^{2-} -Ion der Koordinationssphäre bildet η^2 -artig zwei Kontakte zum Cäsiumion aus, wobei die beiden Bindungslängen von 3.89 beziehungsweise 3.67 Å recht unterschiedlich sind.

Zudem wird das Cäsium-Kation von einem Molekül Ammoniak im Abstand von 3.26 Å koordiniert. Die Koordinationszahl des Cäsiumions beträgt neun.

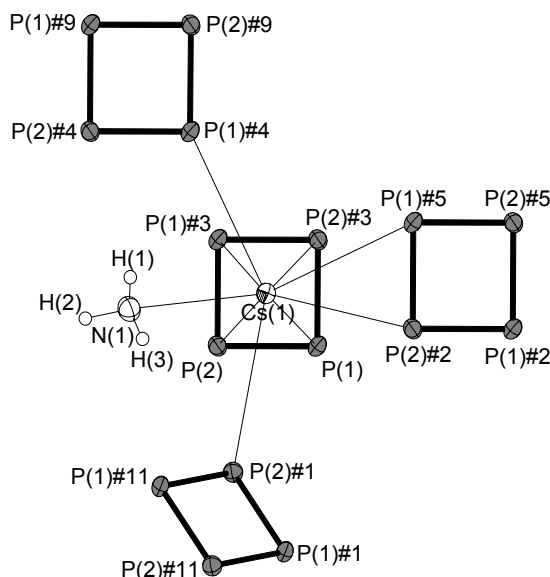


Abbildung 51: Koordinationssphäre von Cs^+ in $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
#1 $x-1/2, -y+1/2, z$; **#2** $x-1, y, z$; **#3** $-x+1, -y, -z$; **#4** $x, y, z+1$; **#5** $-x, -y, -z$; **#9** $-x+1, -y, -z+1$;
#11 $-x+1/2, y+1/2, -z$.

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Cs(1)-P(1)	3.7665(7)	Cs(1)-P(1)#5	3.8938(8)
Cs(1)-P(2)	3.7090(8)	Cs(1)-P(2)#1	3.7587(7)
Cs(1)-P(1)#3	3.7023(7)	Cs(1)-P(2)#2	3.6742(9)
Cs(1)-P(2)#3	3.7652(7)		
Cs(1)-P(1)#4	3.7529(8)	Cs(1)-N(1)	3.264(3)
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]
P(1)-Cs(1)-P(1)#3	47.86(2)	P(2)#3-Cs(1)-P(1)#5	94.12(2)
P(2)-Cs(1)-P(2)#3	48.04(2)	P(1)#3-Cs(1)-P(1)#4	80.80(2)
P(1)-Cs(1)-P(2)#2	97.80(2)		
P(1)-Cs(1)-P(2)#1	88.65(2)	P(1)#3-Cs(1)-N(1)	99.44(5)
P(2)-Cs(1)-P(2)#1	82.25(2)	P(2)-Cs(1)-N(1)	96.06(5)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zu Abbildung 51

Durch die Vielzahl koordinativer und ionischer Wechselwirkungen des Cäsiumions zu Cyclotetraphosphid-Dianionen und Ammoniak (und vice versa) resultiert die im $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ausgebildete dreidimensionale Netzwerkstruktur.

Das quadratisch planare Tetraphosphid-Anion in $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ist zuvor als isolierte ionische Einheit noch nicht beobachtet worden.

Der Phosphor–Phosphor-Abstand beträgt 2.146(1) Å beziehungsweise 2.1484(9) Å. Ein formaler Vergleich zeigt, dass dieser Abstand kürzer als eine P–P-Einfachbindung von 2.219 Å im Diphosphan(4)^[17], aber signifikant länger als eine P=P-Doppelbindung von 2.034 Å wie in Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen^[136] ist, was auch gut zur berechneten Bindungsordnung von etwa 1.5 passt.

Richtet man den Blick jedoch auf andere homoatomare Polyphosphoranionen (wie z.B. in P_7^{3-}) und betrachtet die Bindungslängen, so fällt auf, dass die P–P-Bindungslänge in $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ nicht signifikant gegenüber P–P-Abständen in $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[109] (2.12 Å bis 2.29 Å) erniedrigt ist, wo sich die kürzeren Bindungen von der P–P–P-Basisfläche zu den formal negativ geladenen, zweibindigen Phosphoratomen im Heptaphosphanortricyclan-Anion erstrecken.^[108]

Wendet man die VB-Theorie auf das Cyclotetraphosphid-Dianion an, so ist dessen Valenzelektronenkonzentration 5.5. Somit gehen im Mittel von einem Atom 2.5 kovalente Bindungen aus, was zwei zweibindigen und zwei dreibindigen Phosphoratomen in den Lewis-Strukturen entspricht.

Die im cyclisch planaren System aufgehobene Bindungslängenalternanz kann als Aromatizitätskriterium dienen^[137;138], auch wenn dies nicht *conditio sine qua non* ist.^[139]

Der mittlere Cs–P-Abstand beträgt 3.75 Å und ist gut mit Cs–P-Bindungslängen von etwa 3.7 Å in $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ ^[109] oder etwa 3.6 Å in Cs_4P_6 ^[53] vergleichbar.

Wie kann man nun die Stabilität des P_4^{2-} -Anions mit einem einfachen, qualitativen Modell erklären? Wendet man das Pearson-Konzept^[140-143] auf die Umgebung des Cyclotetraphosphid-Dianions an, so kann man dessen Stabilisierung durch die beiden Cäsium-Kationen über und unter der Ringebene gut verstehen. Im theoretisch berechneten $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4$ stabilisiert das harte Li^+ -Kation das im Vergleich zu P_4^{2-} härtere Anion $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$. Im Cs_2P_4 stabilisiert das weiche Cs^+ -Kation das weichere P_4^{2-} -Anion.

3.2.9.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden gelben Lösung belegt das ausschließliche Vorliegen von CsPH_2 mit einer chemischen Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = -260.6$ ppm. Somit lässt sich die formale Bruttoreaktionsgleichung



aufstellen, in der Ammoniak zur Vereinfachung unberücksichtigt bleibt.

^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , TMS ext.): $\delta = -1.31$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 141$ Hz); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , TMS ext.): $\delta = -1.31$ (s); ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -260.6$ (t, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 141$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -260.4$ (s)

In diesem NMR-Spektrum konnte das Signal des P_4^{2-} -Anions nicht beobachtet werden. Dies könnte daran liegen, dass die Konzentration an Dihydrogenphosphid in Lösung zu hoch und somit die Konzentration des P_4^{2-} -Anions in Lösung zu gering war, um es mit der im NMR-Experiment verwendeten Pulszahl von etwa 1000 noch nachweisen zu können.

3.2.10 Weitere Syntheserouten zu $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

3.2.10.1 Die Umsetzung von Cs mit P_4 in THF / NH_3 und die chemische Verschiebung des P_4^{2-} -Anions

Hierbei wurden 1.87 g destilliertes Cäsium (14 mmol) mit 872 mg weißen Phosphors (28 mmol) bei -78°C in trockenem THF umgesetzt, die Reaktion ist recht exotherm. Nach dreißigminütigem Rühren bei dieser Temperatur entfernt man das Kühlbad und lässt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich ein brauner Feststoff ausscheidet, welcher auch nach Erwärmen auf 80°C nicht in Lösung geht. Das THF wird im Vakuum abgezogen und Ammoniak einkondensiert. Nach einigen Tagen Lagerung der so erhaltenen roten Lösung bei -40°C erhält man orange Kristalle von $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ und gelbe von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, wobei Letzteres nur als Nebenprodukt erhalten wird.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt diese Lösung nur ein Singulett bei 349.1 ppm (-35°C) beziehungsweise 345.8 ppm (-60°C), bei welchen es sich schon aufgrund der chemischen Verschiebung nicht um P_7^{3-} handeln kann^[49;64;108] und das dem P_4^{2-} -Ion zuzuordnen ist.

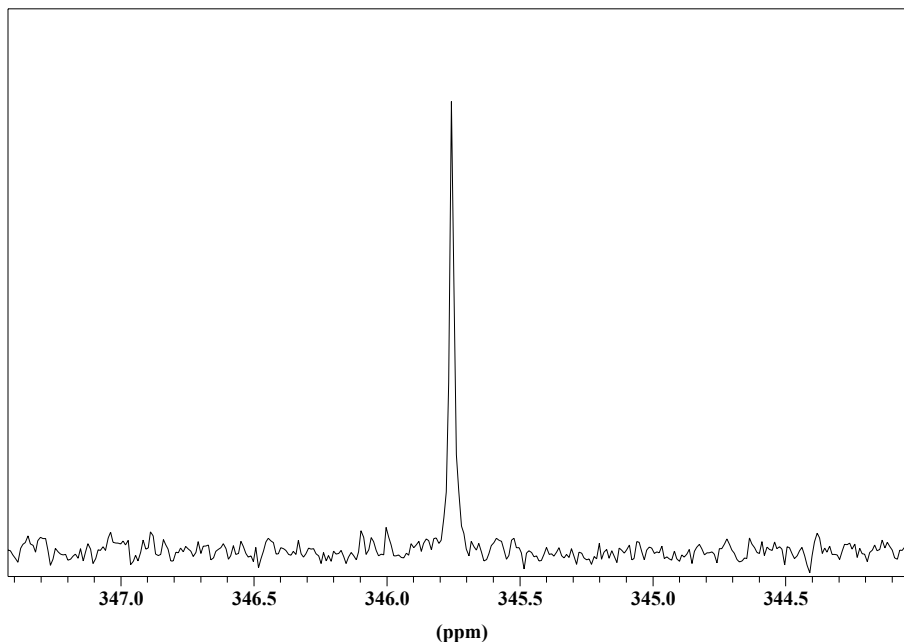


Abbildung 52: ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung bei -60°C , welche nach Umsetzung von Cs mit P_4 in THF beziehungsweise Ammoniak erhalten wird.

Eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wurde allerdings schon früher einem anderen Polyphosphid zugeschrieben:

Von Schnering et al. nahmen ^{31}P -NMR-Spektren von M_4P_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) in en bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ auf und beobachten unter anderem Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 331 ppm ($\text{M} = \text{K}$) bis 348 ppm ($\text{M} = \text{Cs}$). Diese wurden dem „valenztautomerem 10π -System“ P_6^{4-} zugeordnet,^[53] dem einzigen anderen in einem ionischen Festkörper bekannten zyklischen Polyphosphid mit Mehrfachbindungsanteilen.

Um diesen Widerspruch aufzuklären wurden ebenfalls Solvatationsexperimente mit K_4P_6 in flüssigem Ammoniak durchgeführt, siehe dazu 3.2.2.1. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung (Abbildung 53) liefert drei Signale (**A**, **B**, **C**), wobei Signal **C** eindeutig dem PH_2^- -Ion und Signal **B** dem P_7^{3-} -Anion zugeordnet werden konnten (Abbildung 19, Abbildung 20). Signal **A** ist sowohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett der chemischen Verschiebung 330.3 ppm ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) beziehungsweise 327.3 ppm ($-60\text{ }^\circ\text{C}$).

Angesichts der schon in der früheren Arbeit gezeigten Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Alkalimetallgegenion ist die Identität der Polyphosphorspezies mit jener in der Lösung von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ sehr wahrscheinlich – hinzu kommt eine sehr gute Übereinstimmung des Experimentes mit der quantenmechanischen Berechnung der chemischen Verschiebung, über welche weiter unten berichtet wird.

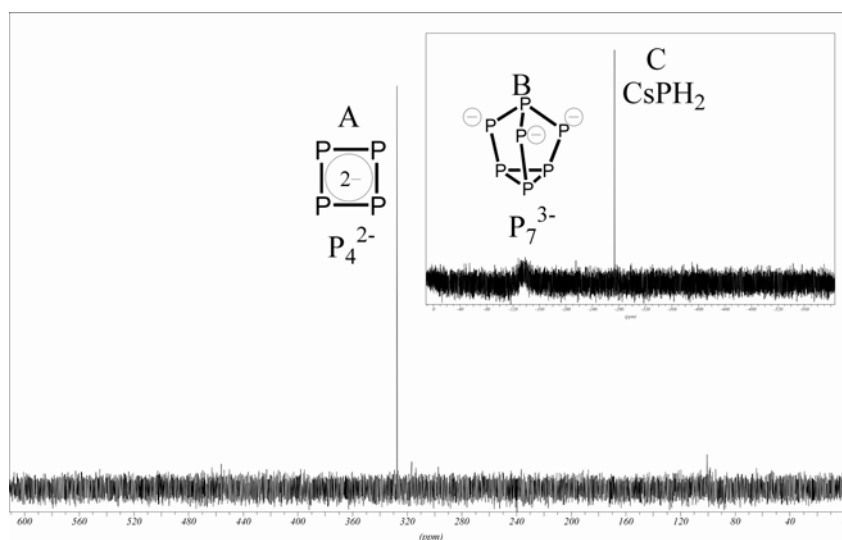


Abbildung 53: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ der Solvatationsprodukte von wenig K_4P_6 in flüssigem Ammoniak.

Das Signal bei etwa 348 ppm ist also dem Cyclotetraphosphid-Dianion P_4^{2-} und nicht dem P_6^{4-} -Anion zuzuordnen, da die Bildung beziehungsweise die kongruente Solvation eines P_6^{4-} -Anions in flüssigem Ammoniak aus P_4^{2-} nicht plausibel erscheint. In allen bisher untersuchten Polyphosphidlösungen wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nie ein beziehungsweise zwei Signale beobachtet, die dem P_6^{4-} -Anion hätten zugeordnet werden können, so dass die Frage nach der Existenz des P_6^{4-} -Anions in flüssigem Ammoniak noch ungeklärt bleibt (mehr dazu später). Zudem ist die relativ starke Tieffeldlage eines vierfach negativ geladenen P_6 -Cyclus mit nur einer formalen P=P-Doppelbindung schwer vorstellbar, kann aber andererseits gut mit dem aromatischen System des P_4^{2-} -Anions vereinbart werden.

Die chemische Verschiebung des aromatischen P_5^- beträgt zum Vergleich etwa 468 ppm (in THF bei 25 °C).^[74;76;80;81]

1H -NMR (400 MHz, NH_3 , [D8]THF, TMS ext.): $\delta = -1.48$ (–35 °C) beziehungsweise -1.46 (–60 °C) (d, $^1J(P,H) = 140$ Hz); ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , [D8]THF, H_3PO_4 ext.): $\delta = -273.3$ (–35 °C) beziehungsweise -270.6 (–60 °C) (t, $^1J(P,H) = 140$ Hz; PH_2^-); -135 (–35 °C) beziehungsweise -145 (–60 °C) (m, P_7^{3-}); 330.3 (–35 °C) beziehungsweise 327.3 (–60 °C) (s); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , [D8]THF, H_3PO_4 ext.): $\delta = -273.3$ (–35 °C) beziehungsweise -270.6 (–60 °C) (s) = 140 Hz; PH_2^-); -135 (–35 °C) beziehungsweise -145 (–60 °C) (m, P_7^{3-}); 330.3 (–35 °C) beziehungsweise 327.3 (–60 °C) (s)

Aufgrund der bereits mehrfach angesprochenen Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Signals des P_4^{2-} -Anions von seinem Gegenion (v. s.), wurde in einem ^{133}Cs -NMR-Experiment bei –40 °C nach Cäsium–Phosphor-Kopplung gesucht. Als externer Standard diente eine 0.5 m Cäsiumbromidlösung in D_2O bei 25 °C. Man beobachtet lediglich ein Singulett des Cäsiumions bei $\delta = 107.69$ ppm mit einer Halbwertsbreite von etwa 20 Hz. Sollte also eine Cs–P-Kopplung vorliegen, müsste sie kleiner als 20 Hz sein.

3.2.10.2 Die Umsetzung des schwarzen Feststoffes der Diphosphan(4)-Ammoniak-Reaktion mit Cäsium in Ammoniak

Die Darstellung des schwarzen Feststoffs, bei dem es sich nach 3.1.8 um $\text{P}_9\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3$ handeln könnte, wurde bereits beschrieben. Ein Schlenkrohr wurde mit 1.26 g Cäsium (9.84 mmol), 343 mg des schwarzen Produkts und 10 mL Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beschickt. Nach einmonatiger Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden orange, nadelförmige Kristalle der Verbindung $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ und gelbe, würfelförmige Kristalle der Verbindung $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten.

Es hat sich gezeigt, dass recht unterschiedliche Mengen des schwarzen Feststoffes mit den üblichen Mengen an Cäsiummetall (etwa 1 g) in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht werden konnten, als Hauptprodukt aber immer $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ neben $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ erhalten wurde. Eine Kontrolle der Stöchiometrie ist ohnehin nicht möglich, da die Zusammensetzung des schwarzen Feststoffes noch ungeklärt ist.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen zeigte die Signale des Cyclotetraphosphidanions P_4^{2-} und des Dihydrogenphosphidanions PH_2^- .

^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS ext., $-35\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -1.46$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 140$ Hz, PH_2^-), -2.18 (s, ?); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D}_8]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-35\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 345.4$ (s, P_4^{2-}), -267.54 (s, PH_2^-).

3.2.11 Zur thermischen Stabilität des Cyclotetraphosphidanions P_4^{2-}

In dem unter 3.2.10.1 beschriebenen Versuch – der Umsetzung Cäsiums mit weißem Phosphor in THF beziehungsweise später Ammoniak – wurde das P_4^{2-} -Anion im NMR-Experiment beobachtet und erstmals als solches erkannt. Dieselbe Probe im selben NMR-Röhrchen zeigte nach einem Jahr und fünf Monaten Lagerung bei -40 °C immer noch das Singulett des P_4^{2-} -Anions bei $\delta = 349\text{ ppm}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum. Allerdings kamen zwei Signale hinzu, von denen das eine bei $\delta = -270\text{ ppm}$ das Triplett mit $^1J_{\text{P,H}} = 140\text{ Hz}$ von PH_2^- ist, das andere Signal ist ein kleines Singulett bei $\delta = -0.06\text{ ppm}$. Bei Letzterem könnte es sich um ein Phosphatanion handeln, das durch die geringen Wasserspuren im System entstanden sein könnte.

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigten sich die Signale von PH_2^- und des Amidions NH_2^- . Nach diesem Experiment wurde das abgeschmolzene NMR-Röhrchen für zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert. Eine darauf folgende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte immer noch das Vorhandensein obiger Spezies, allerdings lag mehr Amid und weniger Dihydrogenphosphid vor.

Das Cyclotetraphosphidanion P_4^{2-} scheint gelöst in flüssigem Ammoniak bis wenigstens $+50\text{ °C}$ (der Druck reinen Ammoniaks würde bei dieser Temperatur circa 20 bar betragen^[144]) stabil zu sein, was durch eine Messung der NMR-Signale bei -40 °C bestätigt wurde, nachdem das NMR-Röhrchen für einen Monat bei $+50\text{ °C}$ gelagert worden war. Allerdings wurde dabei ein neues Signal bei $\delta = -238\text{ ppm}$ beobachtet. Das Signal des PH_2^- wurde sowohl im ^{31}P - als auch im ^1H -NMR-Experiment nicht mehr aufgefunden, dagegen hatte das Signal des Amidions sehr stark zugenommen. Man kann also schlussfolgern, dass das Dihydrogenphosphidion vom flüssigen Ammoniak zu Monophosphan(3) protoniert wurde und sich in der Gasphase im NMR-Röhrchen ansammelte. Dies stellt eine interessante Möglichkeit zur Synthese weiterer Amide oder Amid-Ammoniakate dar, siehe dazu 3.4.

Leider führte die Lagerung des NMR-Röhrchens bei $+100\text{ °C}$ zur Explosion desselben – reines Ammoniak hätte bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von etwa 70 bar.^[144] Da wegen des Überdrucks eine Explosion des abgeschmolzenen NMR-Röhrchens im Probenkopf des NMR-Spektrometers befürchtet wurde, wurden alle Messungen bei -40 °C vorgenommen. Deshalb ist ein temperaturabhängiges Gleichgewicht des P_4^{2-} -Anions mit einem anderen Poly- oder/und

Hydrogenpolyphosphid nicht auszuschließen, es liegen allerdings auch keinerlei Hinweise für das Auftreten eines solchen Gleichgewichtes vor.

3.2.12 Entfernen des Ammoniaks aus $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

Für dieses Experiment wurde das Schlenkrohr, welches $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ aus der Reaktion von Diphosphan(4) mit Cäsium in flüssigem Ammoniak enthielt, verwendet. Lässt man den flüssigen Ammoniak über ein Quecksilberventil langsam verdampfen, so wird zunächst ein röntgenamorphes, gelb-graues Pulver erhalten. Dieses Pulver wurde in einer Glasampulle unter Argon für drei Wochen auf 500 °C erhitzt, worauf man im Pulverdiffraktogramm (Abbildung 54) die Reflexe von Cs_4P_6 , sowie eine amorphe Substanz erkennen konnte.

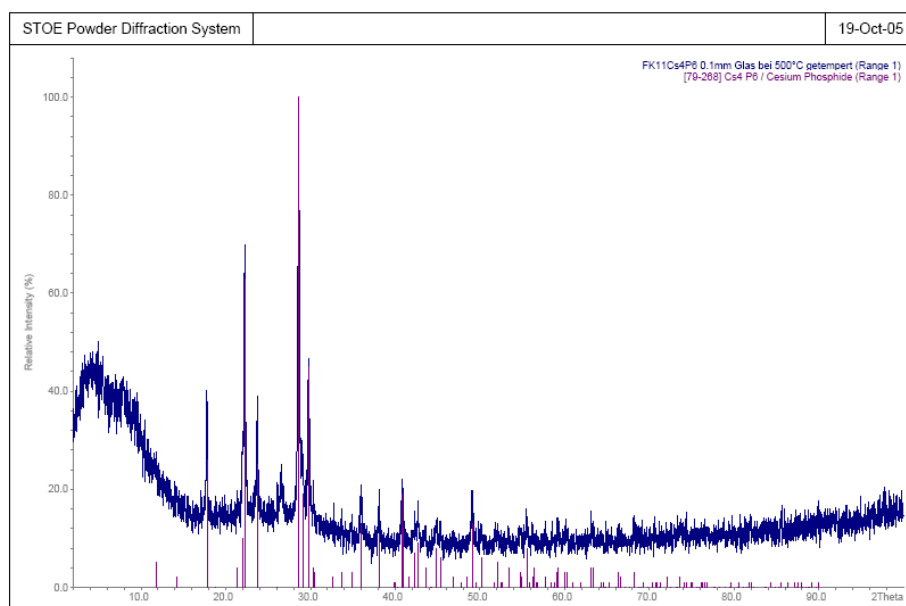
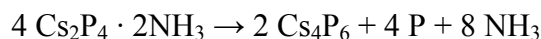


Abbildung 54 zeigt das nach dreiwöchigem Tempern bei 500 °C erhaltene Pulverdiffraktogramm

Bei der amorphen Substanz könnte es sich um roten Phosphor handeln, da eine so aussehende Substanz auch an den Ampullenwänden abgeschieden war. Man kann also eine formale Reaktionsgleichung dieser Disproportionierung aufstellen:



Von der umgekehrten Konproportionierung wurden bisher noch keine Kristalle erhalten.

Leider liegen hierzu weder Dampfdruckmessungen noch Thermoanalysedaten vor, so dass über Reaktionen oder auch Phasenumwandlungen keine Anhaltspunkte bestehen.

3.2.13 Die chemische Verschiebung und Aromatizität des Cyclotetraphosphid-anions P_4^{2-}

Die Untersuchung von P_4^{2-} und anderer aromatischer Polyphosphide im NMR-Experiment, vor allem aber die Signalzuordnung ist nicht trivial, da man ja keine Information über die Zusammensetzung erhält. Für aromatische Polyphosphide ist ein Singulett im Tieffeldbereich der Verschiebungsskala zu erwarten. Man beobachtet die chemische Verschiebung des Signals, welches dem P_4^{2-} zugeordnet wird, abhängig von Konzentration, Gegenion und Temperatur bei $\delta = 327.8$ (K^+ , $-60\text{ }^\circ\text{C}$), 345.4 (Cs^+ , $-35\text{ }^\circ\text{C}$) und 343.0 ppm (Cs^+ , $-60\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Basis dieser Zuordnung fußt zum Einen auf der Plausibilität der Annahme, dass ein zweifach negativ geladenes, aromatisches System eine Tieffeldverschiebung zeigt, welche geringer ist als die des aromatischen P_5^- -Anions, die bei etwa 468 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zu finden ist.^[74;76;78;80;81] Zum Anderen gibt es eine hervorragende Übereinstimmung der experimentell bestimmten chemischen Verschiebung des P_4^{2-} -Anions (circa 345 ppm) mit der auf HF/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten von 359.6 ppm.^[2;3;132] Eine Behandlung innerhalb der HF-Methode ist nur deshalb statthaft, da der CI-Koeffizient der RHF-Wellenfunktion 0.972 beträgt, was durch Rechnungen auf dem [22,16]-CAS-Niveau für P_4^{2-} gezeigt wurde; um die chemische Verschiebung anderer Cyclotetraphosphide auf dem HF-Niveau zu berechnen, muss zuerst der Anteil der RHF-Wellenfunktion in einem Multikonfigurationsansatz berechnet werden.^[145] Zudem zeigt das P_4^{2-} -Anion π -Molekülorbitale von gleicher Gestalt wie die des prototypischen Aromaten Benzol und des Cyclopentadienid-Anions.^[2;3;132]

Um noch tiefer gehende Einblicke in die chemische Bindung und die Aromatizität in Polyphosphiden wie dem P_4^{2-} und P_5^- zu erhalten, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF eingesetzt. Innerhalb dieses Modells wurde bereits gezeigt, dass der Delokalisationsgrad der Elektronen berechnet und der Aromatizität in Verbindungen wie dem Benzol, dem Cyclopentadienid-Anion und weiteren aromatischen, fünfgliedrigen Heterocyclen zugeordnet werden kann.^[146;147] Dies wird unter 4 ausführlich behandelt.

3.2.14 Einführung: Reaktionen anderer Phosphide in flüssigem Ammoniak

Im Folgenden wird über die Reaktionen anderer (Hydrogen-)Polyphosphide in flüssigem Ammoniak berichtet, wobei die Ausgangsmaterialien im Falle des gelben Zersetzungsproduktes des Diphosphan(4) oder seines schwarzen Reaktionsproduktes mit Ammoniak recht uncharakterisiert sind.

Das Hydrogenpolyphosphid HP_{11}^{2-} wurde in einer Protolysereaktion dargestellt, was eigentlich der rationalste Zugang zu diesen Verbindungen über die Säure-Base-Beziehung nach Brönsted ist. Allerdings führten Säure-Base-Gleichgewichte erst nach vielen Jahren zu der Verbindung $(\text{Cs}(2,2,2\text{-crypt}))_2\text{HP}_{11} \cdot 7\text{NH}_3$. Eine gezielte Protonierung von Cs_3P_{11} und 2,2,2-crypt in flüssigem Ammoniak mit dem Ionenaustauscher Amberlyst A15 scheint nicht sofort zum Ziel zu führen.

Das Henicosaphosphidanion P_{21}^{3-} wurde erstmals in flüssigem Ammoniak, sowohl durch inkongruente Solvation von $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}$, als auch aus dem gelben Zersetzungsprodukt des Diphosphan(4) erhalten und anhand der Verbindungen $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.25}\text{P}_{21}(\text{18C6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$ und $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3\text{P}_{21} \cdot 8\text{NH}_3$ röntgenographisch charakterisiert. Eine Diskussion der chemischen Bindungen im P_{21}^{3-} wird im theoretischen Teil der Arbeit gegeben.

Das reduktive „Herausschneiden“, also die inkongruente Solvation von Polyphosphiden wie dem ${}^2[\text{P}_{21}^{3-}]$ -Anionen im $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}$,^[148] kann außerdem zu den kristallinen Produkten $[\text{K}(\text{18C6})]_2\text{P}_4 \cdot 8.5\text{NH}_3$ und $\text{K}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{P}_7 \cdot 14.5\text{NH}_3$ führen. Die inkongruente Solvation eröffnet hier also wieder einen interessanten, ausbaufähigen Weg, der zwingend weiter zu erforschen ist.

Das P_7^{3-} -Anion wurde zudem noch in einer Umsetzung von LiPH_2 mit Cs_3P_{11} in der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cs}_2(\text{PH}_2)\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten. Ob das P_7^{3-} -Anion wirklich durch eine chemische Reaktion der beiden Edukte in flüssigem Ammoniak entstanden ist oder nicht, kann nicht mit endgültiger Sicherheit geklärt werden, da bei der Darstellung der binären M_3P_{11} -Phasen (M = Na bis Cs) geringe Verunreinigungen mit den M_3P_7 -Phasen nicht ausgeschlossen werden können.

3.2.15 Synthese und Charakterisierung von (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃

Frau Dr. Fleischmann erhielt aus einem Ansatz vom 23.6.1998 nach einigen Wochen Lagerung orangefarbene, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung (Cs@2,2,2-crypt)₃P₁₁ · 5NH₃. Die Struktur der Verbindung ist in der Diplomarbeit beschrieben.^[149] Am 15.1.2004 wurden erneut dunkelrote, relativ unempfindliche Kristalle aus dem H-Rohr entnommen. Eine Bestimmung der Elementarzelle ergab hingegen eine andere Metrik, so dass erneut eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Diese führte zur Aufstellung der Summenformel (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃, es handelt sich offensichtlich um ein Hydrogenpolyphosphid.

3.2.15.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 16 sind kristallographische Daten zu (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃ aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	C ₃₆ H ₁₀₆ Cs ₂ N ₁₁ O ₁₂ P ₁₁	ρ _c [Mg/m ³]	1.509
Formelmasse [g/mol]	1491.81	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK _α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Detektorabstand [mm]	70.0
a [Å]	15.2831(7)	φ - Bereich	0° bis 186.2°
b [Å]	16.2966(9)	φ - Inkrement	0.7°
c [Å]	26.5750(10)	T [K]	123
β [°]	97.128(5)	F (000)	3080
V [Å ³]	6567.7(5)	μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	1.435
Z	4	θ - Bereich	1.92° bis 25.97°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	47737	θ _{max}	25.97°
Zahl der unabhängigen Reflexe	12775	h	-18 bis 18
Reflexe mit I > 2σ(I)	10556	k	-20 bis 20
R _{int}	0.0386	l	-32 bis 32
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F ²		w = 1 / (σ ² (F _o ²) + (0.0671P) ² + 0.0000P)	
R(F) (alle Daten)	0.0412	P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
wR(F ²) (alle Daten)	0.0873	(Δ/σ) _{max}	0.003
S (alle Daten)	0.944	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	1.205
Zahl der unabhängigen Reflexe	12775	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	-0.545
Parameter / Restraints	713 / 0		

Tabelle 16: Kristallographische Daten zu (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit direkten Methoden gelöst werden. Anschließend wurden Atompositionen und anisotrope thermische Auslenkungsparameter aller Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 verfeinert. Dann wurde eine Absorptionskorrektur mit DIFABS durchgeführt und H-Atome mit zyklischen Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. H-Atome am Kryptanden wurden mit einem Reitermodell verfeinert. Es konnten nicht alle H-Atome aufgefunden werden. Zwei Stickstoffatome liegen sehr nahe beieinander, so dass ihre Besetzungsfaktoren gekoppelt verfeinert wurden. Die Raumgruppensymmetrie wurde mit den üblichen Programmen überprüft.

3.2.15.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $4e$ -Lage der Raumgruppe $P2_1/n$. Als anionische Baueinheit liegt ein von den Kationen durch Kryptandmoleküle isoliertes Hydrogenundecaphosphidanion HP_{11}^{2-} -Anion vor (Abbildung 55). Interessant ist eine Analyse der Bindungslängen und -winkel, da sie zusätzlich zeigt, dass ein H-Atom an einem vormals formal negativ geladenen Phosphoratom gebunden ist. So betragen die Bindungslängen P(1)–P(2) und P(1)–P(3) 2.2606(11) und 2.2612(11) Å. Die Bindung P(1)–P(4) hingegen ist nur 2.2380(11) Å lang. Das gleiche Phänomen der Bindungslängenverkürzung zeigt sich bei P(11)–P(10) mit 2.2487(11) Å gegenüber P(11)–P(8) und P(11)–P(9) mit 2.2501(11) und 2.2564(11) Å.

Deutlicher noch fällt der Unterschied in den Bindungen auf, die sich zu den formal negativ geladenen P-Atomen beziehungsweise zum protonierten P-Atom hin erstrecken, da diese bei Letzterem signifikant länger sind. So betragen die Bindungslängen zum protonierten P(7)-Atom P(4)–P(7) und P(10)–P(7) 2.2068(12) und 2.2048(12) Å, wohingegen P(2)–P(5) und P(8)–P(5) 2.1714(13) und 2.1659(13) Å, sowie P(3)–P(6) und P(9)–P(6) lediglich 2.1733(12) und 2.1665(12) Å lang sind. Nicht signifikant hingegen sind die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den nicht formal negativ geladenen und nicht apikalen P-Atome, da die Bindung zwischen P(2)–P(9) 2.2084(12) Å lang ist und die zwischen P(4)–P(8) und P(3)–P(10) 2.2089(12) und 2.2038(12) Å betragen. Vergleicht man den Bindungswinkel P(10)–P(7)–P(4) von 98.10(4)° mit denen bei P(8)–P(5)–P(2) und P(9)–P(6)–P(3) von 96.99(4) und 96.46(4)° so erkennt man eine Vergrößerung des Bindungswinkels durch das protonierte Phosphoratom, wie es auch nach der VSEPR-Theorie zu erwarten ist.

Es treten noch weitere, allerdings weniger deutliche – nichts desto Trotz signifikante – Unterschiede in den Bindungslängen auf, welche hier aber nicht weiter erörtert werden sollen. Der P–H-Abstand beträgt 1.23(6) Å und liegt im zu erwartenden Bereich, die P–P–H-Winkel belaufen sich beide auf 98(3)°. Beide Cäsiumkationen werden von je einem Molekül 2,2,2-crypt umgeben, die Cs–O- und Cs–N-Abstände liegen alle sehr nahe um 3 Å herum. Es liegen sieben Moleküle Kristallammoniak in der asymmetrischen Einheit vor, zwischen zweien tritt Wasserstoffbrückenbindung auf, an den anderen konnten die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden. Details zur Wasserstoffbrückenbindung können der Bildunterschrift zu Abbildung 55 entnommen werden. Die Packung der Anionen, der komplexierten Kationen und der Ammoniakmoleküle ist kompliziert und wird in Abbildung 55 vereinfacht dargestellt.

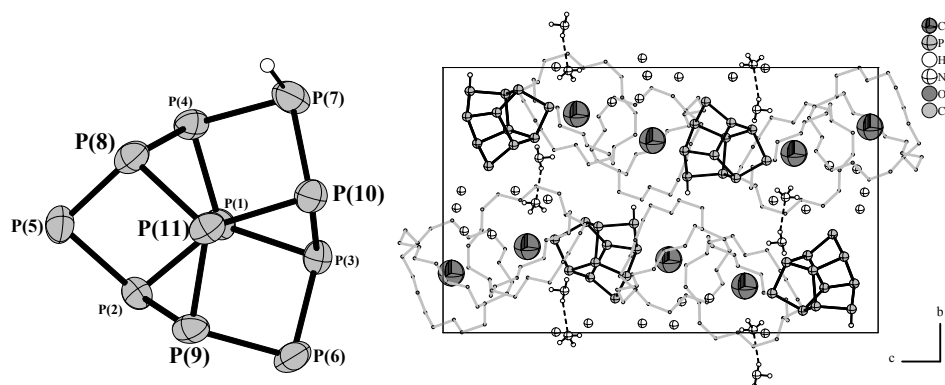


Abbildung 55 zeigt eine Projektion des HP_{11}^{2-} Anions in $(\text{Cs}@2,2,2\text{-crypt})_2\text{HP}_{11} \cdot 7\text{NH}_3$ (links) und eine Projektion der Elementarzelle von $(\text{Cs}@2,2,2\text{-crypt})_2\text{HP}_{11} \cdot 7\text{NH}_3$ auf die bc -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Projektion der Elementarzelle mit isotropen Auslenkungsparametern, H-Atome an den Kryptanden weggelassen, C-, O-, N-Atome des Kryptanden zur besseren Übersicht stark verkleinert dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt gezeichnet. Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und –winkel [°], D–H-Abstand, H...A-Abstand, D...A-Abstand, D–H...A-Winkel (D = Donor, A = Akzeptor): N(5)–H(16)···N(6): D–H 0.77(5), H...A 2.42(5), D...A 3.156(6), D–H...A 161(5).

3.2.15.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, die Löslichkeit der Verbindung in flüssigem Ammoniak scheint allerdings recht gering zu sein, da selbst nach 800 Scans kein Signal im ^{31}P -NMR und auch kein passendes Signal im ^1H -NMR zugeordnet werden konnte. Die Lösung wurde daraufhin aus dem Reaktionsgefäß über eine Kanüle entfernt und es wurde versucht die verbleibenden Kristalle in d^8 -THF zu lösen. Die schwach gelbliche Lösung wurde wiederum mit negativem Ergebnis NMR-spektroskopisch untersucht.

3.2.16 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cs}_2(\text{PH}_2)\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$

Die Kristalle – kleine, gelbe Würfelchen – wurden nach mehr als zweijähriger Lagerung aus einem Ansatz Herrn Dr. Aschenbrenners isoliert, in welchem er im Jahre 2001 12.374 g LiPH_2 (310 mmol) und 4.16 g Cs_3P_{11} (5.6 mmol) in etwa 15 mL flüssigem Ammoniak umgesetzt hatte. Ob das P_7^{3-} -Anion durch Reaktion entstand, oder bereits als Verunreinigung im Cs_3P_{11} vorlag, ist unklar.

3.2.16.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 17 sind kristallographische Daten zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cs}_2(\text{PH}_2)\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_{32}\text{Cs}_2\text{Li}_2\text{N}_{10}\text{P}_8$	ρ_c [Mg/m ³]	1.698
Formelmasse [g/mol]	699.82	Röntgenlichtquelle	graphitmono- chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	<i>Ia</i>	Detektorabstand [mm]	
<i>a</i> [Å]	12.0389(8)	φ - Bereich	
<i>b</i> [Å]	12.3724(9)	φ - Inkrement	
<i>c</i> [Å]	18.3830(10)	<i>T</i> [K]	123
β [°]	90.0	<i>F</i> (000)	1352
<i>V</i> [Å ³]	2738.1(3)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	3.135
<i>Z</i>	4	θ - Bereich	1.98 bis 25.89°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	19633	θ_{max}	25.89°
Zahl der unabhängigen Reflexe	5296	<i>h</i>	–14 bis 14
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5019	<i>k</i>	–15 bis 15
<i>R</i> _{int}	0.0340	<i>l</i>	–22 bis 22
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen <i>F</i> ²		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0450\text{P})^2 + 0.0000\text{P})$	
<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0.0294	$\text{P} = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0690	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.001
<i>S</i> (alle Daten)	1.018	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ ⁻³]	1.005
Zahl der unabhängigen Reflexe	5296	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	–0.707
Parameter / Restraints	218 / 2	Flackparameter <i>x</i>	–0.03(2)

Tabelle 17: Kristallographische Daten zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cs}_2(\text{PH}_2)\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$.

Eine Bestimmung der Metrik ergibt eine orthorhombische, innenzentrierte Elementarzelle mit internem *R*-Wert von 0.054, die Auslöschungsbedingungen deuteten auf die Raumgruppe *Ima*2 hin. Diese Raumgruppe ist für molekulare Strukturen recht selten, zudem ergab eine Strukturlösung und Verfeinerung in dieser Raumgruppe zwei Heptaphosphanortricyclankäfige, welche über ein formal negativ geladenes P-Atom fusioniert waren. Dies legte nahe, die Spiegelebene zwischen beiden wegzulassen und

in die maximal nicht-isomorphe, nicht-zentrosymmetrische Untergruppe *Ia* abzustiegen, der interne *R*-Wert im monoklinen beträgt 0.046. Als Zwillingsgesetz wurde die Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells eingesetzt beziehungsweise in zyklischen Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mit DELrefABS durchgeführt. Der Anteil der beiden Individuen am Kristall ist 51 und 49%, dennoch scheint nicht die zentrosymmetrische Raumgruppe *I2/a* vorzuliegen, da weder Adsymm noch KPLOT eine zweizählige Drehachse entdecken konnten und diese auch rein optisch nicht zu erkennen ist. Löst und verfeinert man trotzdem in *I2/a*, so erhält man fehlgeordnete P_7^{3-} -Käfige, welche sich zudem viel zu nahe kommen. Aus diesen Gründen wurde die zur Beschreibung wesentlich geeignetere Raumgruppe *Ia* (*Cc*) gewählt, ein $|E^2-1|$ -Wert von 0.82 kann aber nur als grober Anhaltspunkt für die Nichtzentrosymmetrie der Struktur dienen.

3.2.16.2 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen als anionische Bauelemente ein Dihydrogenphosphidanion PH_2^- und ein Heptaphosphanortricyclanion P_7^{3-} nebeneinander vor. Die Bindungslängen und –winkel im P_7^{3-} -Anion können der Bildunterschrift zu Abbildung 56 entnommen werden. Sie liegen im für P_7^{3-} -Anionen üblichen Bereich und sollen nicht näher diskutiert werden. Das Anion wird von vier Cäsiumkationen koordiniert, je zweimal η^4 - und je zweimal η^1 -artig, wobei die Cs–P-Abstände bis zu fast 4 Å erreichen. Ob das P-Atom des Dihydrogenphosphidanions tatsächlich von den Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) koordiniert wird ist fraglich, die Abstände betragen 3.875(2) und 3.858(3) Å und das VSEPR-Bild passt nicht zur Koordination. Abbildung 56 veranschaulicht weiterhin die Koordinationssphäre der Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2). Ihrer beider Koordinationszahl beträgt acht, die Verbückung von Cs(1) und Cs(2) über zwei Ammoniakmoleküle und das PH_2^- -Anion ist aus Abbildung 56 ersichtlich. Die beiden Lithiumkationen werden tetraederähnlich von je vier Ammoniakmolekülen koordiniert, die Bindungslängen liegen im dafür üblichen Bereich von etwa 2.1 Å. Sie agieren als

Separatoren zwischen den P_7^{3-} -Anionen, eine Projektion der Elementarzelle ist in Abbildung 57 gezeigt.

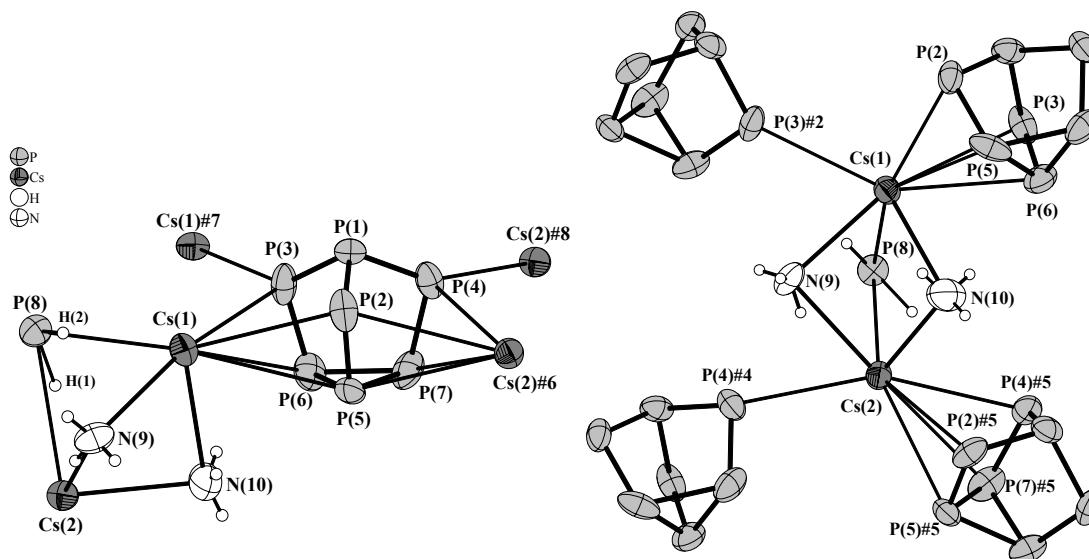


Abbildung 56 zeigt eine Projektion der Koordinationssphäre des P_7^{3-} -Anions und des PH_2^- -Anions in $[Li(NH_3)_4]Cs_2(PH_2)P_7 \cdot 2NH_3$. Zudem wird die Verknüpfung der Cäsiumkationen über zwei

Ammoniakmoleküle dargestellt. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70%

Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

P(1)–P(2) 2.136(4), P(1)–P(4) 2.182(3), P(1)–P(3) 2.193(3), P(2)–P(5) 2.121(3), P(3)–P(6) 2.111(4),
P(4)–P(7) 2.135(4), P(5)–P(6) 2.308(4), P(5)–P(7) 2.313(4), P(6)–P(7) 2.268(3), P(8)–H(1) 1.57(7),
P(8)–H(2) 1.34(6), H(1)–P(8)–H(2) 107(4), Cs(1)–N(9) 3.314(8), Cs(1)–P(3) 3.746(2),
Cs(1)–P(3)#2 3.762(2), Cs(1)–P(2) 3.828(2), Cs(1)–P(8) 3.875(2), Cs(1)–P(6) 3.939(3),
Cs(1)–P(5) 3.980(3), Cs(1)–Cs(2) 4.5977(6), Cs(2)–N(10) 3.294(9), Cs(2)–P(4)#4 3.714(3),
Cs(2)–P(4)#5 3.765(3), Cs(2)–N(5)#2 3.808(8), Cs(2)–P(7)#5 3.852(2), Cs(2)–P(8) 3.858(3),
Cs(2)–P(2)#5 3.925(2), Cs(2)–P(5)#5 3.948(3). Symmetrietransformationen zur Generierung
äquivalenter Atome: #1 $x+0, -y+3/2, z+1/2$; #2 $x-1/2, -y+1, z$; #3 $x-1/2, y-1/2, z+1/2$;
#4 $x-1/2, y+1/2, z-1/2$; #5 $x+0, -y+1/2, z-1/2$; #6 $x+0, -y+1/2, z+1/2$; #7 $x+1/2, -y+1, z$;
#8 $x+1/2, y-1/2, z+1/2$.

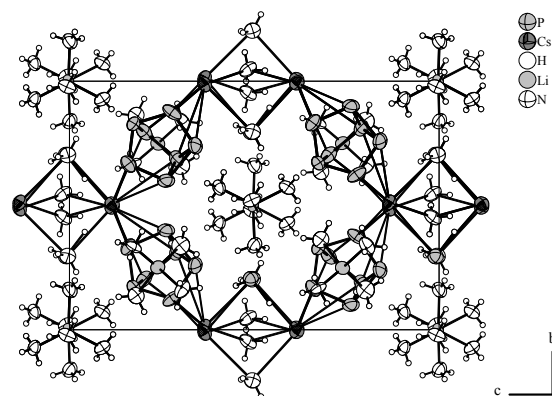


Abbildung 57 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cs}_2(\text{PH}_2)\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ auf die bc -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch die Cs–P-Koordination entsteht ein dreidimensional unendliches Raumnetz, in dessen Hohlräume die Tetraamminlithiumkationen eingelagert werden (Abbildung 57).

3.2.16.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Leider konnte von dieser Substanz kein NMR-Spektrum in Lösung erhalten werden.

3.2.17 Synthese und Charakterisierung von (K(18-Krone-6))₂P₄ · 8.5NH₃

100 mg Kaliumhenicosaphosphidiodid K₄P₂₁I^[148] (0.10 mmol) wurden mit 10 mg Lithium (1.44 mmol) und 100 mg 18-Krone-6 in 10 mL flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die blaue Lösung wurde nach zweitägiger Lagerung bei –40 °C orange, nach einem Monat konnte ein gelber, nadelförmiger Kristall (0.88 mm 0.08 mm 0.08 mm) isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Neben diesen Kristallen lagen auch orange, hexagonale, plättchenförmige Kristalle vor, bei denen es sich um ein Kaliumlithiumheptaphosphid-Ammoniakat handelt, welches unter 3.2.18 beschrieben ist.

3.2.17.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 18 enthält kristallographische Informationen zu (K(18-Krone-6))₂P₄ · 8.5NH₃.

Kristalldaten			
Summenformel	C ₂₄ H _{73.35} K ₂ N _{8.45} O ₁₂ P ₄	ρ _c [Mg/m ³]	1.287
Formelmasse [g/mol]	874.64	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK _α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Detektorabstand [mm]	70.0
a [Å]	8.7420(10)	φ - Bereich	0° bis 182.4°
b [Å]	16.402(2)	φ - Inkrement	0.6°
c [Å]	31.321(3)	T [K]	123
β [°]	90.0	F (000)	1882
V [Å ³]	4491.0(9)	μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	0.411
Z	4	θ - Bereich	2.25° bis 25.8°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	29384	θ _{max}	25.00°
Zahl der unabhängigen Reflexe	7806	h	–10 bis 10
Reflexe mit I > 2σ(I)	4348	k	–19 bis 19
R _{int}	0.1609	l	–36 bis 34
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F ²		w = 1 / (σ ² (F _o ²) + (0.0407P) ² + 0.0000P)	
R(F) (alle Daten)	0.1010	P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3	
wR(F ²) (alle Daten)	0.1323	(Δ/σ) _{max}	0.494
S (alle Daten)	0.847	Δρ _{max} [eÅ ⁻³]	0.379
Zahl der unabhängigen Reflexe	7806	Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	–0.419
Parameter / Restraints	491 / 3	Flack-Parameter x	–0.06(8)

Tabelle 18: Röntgenographische Details zu (K(18-Krone-6))₂P₄ · 8.5NH₃.

Zellbestimmungsroutinen ergaben eine primitive, orthorhombische Zelle, die Auslöschungsbedingungen zeigten das Vorhandensein von drei 2₁-Schraubenachsen an, was die polare Raumgruppe P2₁2₁2₁ nahe legt. Eine numerische Absorptionskorrektur mit X-Red / X-Shape war aufgrund zu weniger äquivalenter Reflexe nicht möglich,

deshalb wurde eine Absorptionskorrektur nach dem DelrefAbs-Algorithmus durchgeführt. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden in obiger Raumgruppe gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 verfeinert.

Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden die H-Atome an den Kronenethermolekülen mit einem Reitermodell isotrop verfeinert. Wasserstoffatome an N(1) wurden über zyklische Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop mittels Restraints verfeinert. Um die in Kanälen parallel zur *a*-Achse vorliegenden, stark fehlgeordneten Ammoniakmoleküle zu beschreiben, wurden deren Besetzungszahlen gekoppelt und als ein Parameter verfeinert. Ein Modell mit Splitpositionen ergab keine besseren *R*-Werte. Die Verfeinerung konvergierte in keinem der beiden Fälle.

3.2.17.2 Strukturbeschreibung

Als anionische Baueinheit liegt das Cyclotetraphosphidion P_4^{2-} vor. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen sind mit 2.167(2) Å für P(1)–P(2), 2.161(2) Å für P(2)–P(3), 2.172(2) Å für P(3)–P(4) und 2.160(2) Å für P(4)–P(1) einander recht ähnlich. Die P–P–P-Winkel liegen mit 90.32(8)°, 89.81(9)°, 90.16(9)° und 89.71(8)° nahe am rechten Winkel. Der Phosphorvierring ist leicht gebogen, der Torsionswinkel P(1)–P(2)–P(3)–P(4) beträgt 0.54(11)°. Somit ist dieses P_4^{2-} -Anion fast planar. Es koordiniert η^4 -artig an zwei Kaliumkationen K(1) und K(2), welche 3.058(2) Å über und 3.101(2) Å unter einer Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate liegen, welche durch die vier Phosphoratome definiert ist.

Die Kaliumionen liegen nicht direkt über dem Ringzentrum, sie sind etwa 0.2 Å in Richtung der P(1)–P(2)-Bindung ausgelenkt. Die Phosphor–Kalium-Abstände finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 58. Die Koordinationszahl der Kaliumionen ist zehn, da sie sowohl vom P_4^{2-} -Anion, als auch von je einem Molekül Kronenether koordiniert werden. Die K–O-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.804(4) bis 3.162(5) Å. Das Kaliumion K(1) liegt 1.057(3) Å von einer Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, durch die O-Atome des daran gebundenen Kronenethers definiert, entfernt; das Kaliumion K(2) ist lediglich 0.860(3) Å von seiner korrespondierenden Ausgleichsebene entfernt. Dieser Unterschied kann leicht verstanden werden, da ein Ammoniakmolekül an die andere Seite des Kronenethers von K(1) über N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist. Das Stickstoffatom N(1) liegt lediglich 2.13(1) Å über der oben erwähnten Ausgleichsebene. Die Längen

und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 58. Ein weiteres Ammoniakmolekül mit Stickstoffatom N(2) liegt etwa 4.5 Å vom Zentrum des Phosphorrings entfernt.

Leider war es nicht möglich, die zu N(2) zugehörigen Wasserstoffatome aufzufinden. Die bisher beschriebene $(K@18C6)_2P_4 \cdot 2NH_3$ -Einheit ist in Abbildung 58 gezeigt. Diese Baueinheiten verzahnen sich entlang der kristallographischen *c*-Achse, da die Kronenethermoleküle in die Lücken bei den Phosphorringen hineinragen (Abbildung 58). Die weiteren Kristallammoniakmoleküle mit ihren Stickstoffatomen N(3) bis N(11), liegen stark fehlgeordnet in Kanälen parallel der *a*-Achse, ein Positionierungsversuch der zugehörigen Wasserstoffatome ist natürlich vergebens.

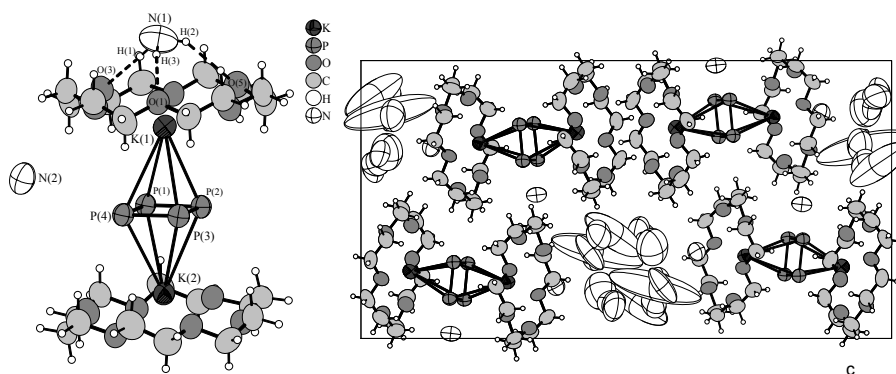


Abbildung 58: Es ist eine Projektion der $(K@18\text{-Krone-6})_2P_4 \cdot 2NH_3$ -Einheit gezeigt (links), sowie eine Projektion der Elementarzelle von $(K(18\text{-Krone-6}))_2P_4 \cdot 8.5NH_3$ auf die *bc*-Ebene. Gestrichelt gezeichnete Bindungen sollen die N–H···O-Wasserstoffbrückenbindung anzeigen.

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: K(1)–P(1) 3.398(2), K(1)–P(2) 3.320(2), K(1)–P(3) 3.449(2), K(1)–P(4) 3.547(2), K(2)–P(1) 3.342(2), K(2)–P(2) 3.439(2), K(2)–P(3) 3.603(2), K(2)–P(4) 3.498(2).

Längen der Wasserstoffbrückenbindung [Å] und Winkel [°] (D = Donor, A = Akzeptor):

N(1)–H(3)···O(1): D–H 1.00(7), H···A 2.39(7), D···A 3.368(9), <DHA 167(11); N(1)–H(1)···O(3):

D–H 1.00(7), H···A 2.35(7), D···A 3.31(1), <DHA 163(11); N(1)–H(2)···O(5): D–H 1.00(7),

H···A 2.7(1), D···A 3.54(1), <DHA 140(11).

3.2.17.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt mehrere Signale, von denen das Singulett bei 322.8 ppm das Vorhandensein des aromatischen P_4^{2-} -Anions anzeigt. Dieses Signal bleibt auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett. Ein Signal bei -268.9 ppm ist im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, spaltet aber im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Triplett mit $J = 140\text{ Hz}$ auf, und kann dem PH_2^- -Anion zugeordnet werden, welches oft in der den Lösungen inkongruent solvatisierbarer Polyphosphide

aufgefunden werden kann. Die anderen auftretenden Signale stammen von einem (Hydrogen-)Polyphosphid, welches noch nicht identifiziert werden konnte. NMR-spektroskopische Daten: ^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, TMS ext., $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -1.46$ (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 140\text{ Hz}$, PH_2^-), 3.62 (s, 18-Krone-6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 322.8$ (s, P_4^{2-}), 178 (m, ?), 127 (m, ?), 92 (m, ?), 39 (m, ?), -115 (m, ?), -153 (m, ?), -230 (m, ?), -255 (m, ?), -268.9 (s, PH_2^-). ^{31}P -NMR (162 MHz, NH_3 , $[\text{D8}]\text{THF}$, H_3PO_4 ext., $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 322.8$ (s, P_4^{2-}), 178 (m, ?), 127 (m, ?), 92 (m, ?), 39 (m, ?), -115 (m, ?), -153 (m, ?), -230 (m, ?), -255 (m, ?), -268.8 (t, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 140\text{ Hz}$, PH_2^-)

3.2.18 Synthese und Charakterisierung eines Kaliumlithiumheptaphosphanortricyclan-Ammoniakats der angenommenen Zusammensetzung $K_{1.5}Li_{1.5}P_7 \cdot 14.5NH_3$

100 mg Kaliumhenicosaphosphidiodid $K_4P_{21}I^{[148]}$ (0.10 mmol) wurden mit 10 mg Lithium (1.44 mmol) und 100 mg 18-Krone-6 in 10 mL flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die blaue Lösung wurde nach zweitägiger Lagerung bei $-40^\circ C$ orange, nach einem Monat konnte ein oranger, hexagonaler, plättchenförmiger Kristall isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Neben diesen Kristallen lagen auch gelbe, nadelförmige vor, welche unter 3.2.17 beschrieben sind.

3.2.18.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 19 sind relevante, kristallographische Details zusammengefasst.

Kristalldaten			
Summenformel	$H_{43.5}K_{1.5}Li_{1.5}N_{14.5}P_7 (?)$	$\rho_c [Mg/m^3]$	1.193 (?)
Formelmasse [g/mol]	532.84	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	hexagonal (?)	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	$P6_2m$	Detektorabstand [mm]	60.0
a [Å]	13.272(2) (?)	φ - Bereich	0 bis 360°
b [Å]	13.272(2) (?)	φ - Inkrement	
c [Å]	19.443(4) (?)	T [K]	
β [°]	90°	$F(000)$	1132 (?)
V [Å ³]	2966.0(9) (?)	$\mu(MoK_\alpha) [mm^{-1}]$	0.642 (?)
Z	4	θ - Bereich	2.74 bis 28.05°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	52045	θ_{max}	28.05°
Zahl der unabhängigen Reflexe	2645	h	-17 bis 17
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2323	k	-17 bis 17
R_{int}	0.0797	l	-25 bis 25
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.1113P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0502	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1375	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001
S (alle Daten)	1.039	$\Delta\rho_{max} [e\text{Å}^{-3}]$	0.843
Zahl der unabhängigen Reflexe	2645	$\Delta\rho_{min} [e\text{Å}^{-3}]$	-0.464
Parameter / Restraints	101 / 0	Flack-Parameter x	-0.02(13)

Tabelle 19 enthält kristallographische Informationen zu $K_{1.5}Li_{1.5}P_7 \cdot 14.5NH_3$

Zellbestimmungsroutinen ergeben eine primitive, hexagonale oder trigonale Zelle, wobei die internen R -Werte der Laueklassen $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$ und $6/mmm$ praktisch identisch sind mit 0.078, 0.078, 0.080 und 0.080. $|E^2 - 1|$ deutet zwar mit 0.956 auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe hin, allerdings liegen bei solch hochsymmetrischen

Raumgruppen zu wenige Reflexe für eine statistisch sinnvolle Mittelung vor. Es liegen keine systematischen Auslöschungsbedingungen für eine $6_1/6_5$ -, $6_2/3_1$ - und 6_3 -Schraubung vor, es sind auch keine c -Gleitspiegelebenen vorhanden, was zu einer breiten Auswahl an möglichen Raumgruppen führt. Die Struktur kann in der Raumgruppe $P6/mmm$ gelöst und verfeinert werden, allerdings liegt ein Stickstoffatom mit 0.78 \AA zu nah an einer Spiegelebene, so dass ein Abstieg in die Raumgruppe $P\bar{6}2m$ sinnvoll erscheint.

In dieser Raumgruppe lässt sich dann die Struktur ebenso lösen und zu besseren R -Werten verfeinern, da wenigstens ein Lithiumion relativ eindeutig lokalisiert werden kann. Allerdings liegt hier das Lithiumion nur 0.72 \AA von einer Spiegelebene entfernt, so dass man flächenverknüpfte Lithiumtetraammin-tetraeder erhält, die Besetzung verfeinert jedoch nicht auf 0.5. Hier hat man nun das Problem, das zu wenige Kationen vorhanden sind. Es kann zwar weitere Restelektronendichte gefunden werden, die dem Lithium zugeordnet werden kann, die aber dann aus chemischen Aspekten nicht sinnvoll erscheint. Es liegt im Bereich des Möglichen, dass bereits die Zelle falsch ist, das heißt, die Schweratome K und P täuschen eine höhere Symmetrie vor. Ein weiterer Symmetrieabstieg nach $P\bar{6}$ oder noch niedriger behebt die Probleme nicht. Es wurden keine H-Atome platziert.

3.2.18.2 Knappe Strukturbeschreibung

Da das Anion der Struktur als einzige Baueinheit vernünftige Bindungslängen und -winkel aufweist, wird nur dieses kurz besprochen. Das apikale P-Atom liegt auf der speziellen $4h$ -Lage, das formal negativ geladene, sowie das P-Atom der Basis liegen auf allgemeiner $12l$ -Position. Die P–P-Bindungslängen betragen $2.1897(7) \text{ \AA}$ vom apikalen zum formal negativ geladenen P-Atom, $2.1462(9) \text{ \AA}$ von Letzterem zum P-Atom in der Basis und $2.281(1) \text{ \AA}$ in dieser. Somit liegen die Bindungslängen und -winkel im für das P_7^{3-} -Anion üblichen Bereich. Wegen der dreizähligen Drehachse wird das P_7^{3-} -Anion auf jeder Seite von symmetrieäquivalenten Kaliumionen η^4 -artig koordiniert, die Abstände betragen zwischen $3.457(1)$ und $3.538(1) \text{ \AA}$, und liegen auch im üblichen Bereich der K–P-Wechselwirkungen.

Das Kaliumion wird zudem von drei weiteren Ammoniakmolekülen im Abstand von $2.845(4)$ bis $3.538(1) \text{ \AA}$ koordiniert, so dass seine Koordinationszahl sieben beträgt. Ein mögliches Lithiumion ist tetraederähnlich von vier Ammoniakmolekülen in

Abständen von 1.95(2) bis 2.27(2) Å umgeben. Da drei Stickstoffatome davon auf einer Spiegelebene liegen, werden zwei flächenverknüpfte Tetraeder generiert, deren Li–Li-Abstand lediglich 1.35(3) Å beträgt. In Abbildung 59 ist eine Projektion der Elementarzelle gezeigt.

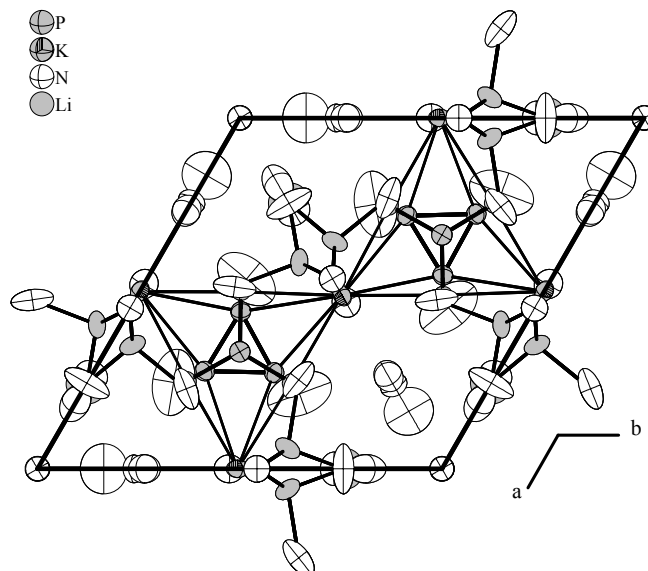


Abbildung 59 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $K_{1,5}Li_{1,5}P_7 \cdot 14,5NH_3$ auf die ab -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.19 Synthese und Charakterisierung eines Cäsiumlithiumhenicosaphosphid-Ammoniakats der angenommenen Zusammensetzung $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}(\text{18-Krone-6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$

323 mg des gelben, thermischen und photolytischen Zersetzungsprodukts des Diphosphan(4) wurden mit 3 mg Lithium (21 mmol), 40 mg Cäsium (0.3 mmol) und 114 mg 18-Krone-6 (0.43 mmol) umgesetzt. Nach einjähriger Lagerung der dunkelroten Lösung bei -40°C wurden dünne, orange, plättchenförmige Kristalle erhalten, von denen zwei geeignete Exemplare röntgenographisch untersucht wurden. Der zweite Kristall lieferte einen wesentlich besseren Datensatz als der erste Kristall, so dass nur dieser zur Strukturbestimmung verwendet wurde.

3.2.19.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 20 enthält kristallographische Informationen zu dieser Verbindung.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{165}\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{N}_7\text{O}_{36}\text{P}_{21}$	$\rho_c [\text{Mg/m}^3]$	1.989
Formelmasse [g/mol]	2533.76	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	$C2/m$	Detektorabstand [mm]	70.0
a [Å]	34.960(7)	φ - Bereich	0 bis 360°
b [Å]	22.057(4)	φ - Inkrement	0.5°
c [Å]	24.624(5)	T [K]	123
β [°]	116.95(3)	$F(000)$	10584
V [Å ³]	16925(6)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	1.044
Z	8	θ - Bereich	1.90 bis 25.96°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	122059	θ_{max}	25.96
Zahl der unabhängigen Reflexe	16396	h	-42 bis 42
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7577	k	-27 bis 27
R_{int}	0.1034	l	-30 bis 30
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.1783	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.2992	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	1.972
S (alle Daten)	1.400	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{eÅ}^{-3}]$	2.386
Zahl der unabhängigen Reflexe	16396	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{eÅ}^{-3}]$	-2.834
Parameter / Restraints	634 / 17	Flack-Parameter x	-0.06(8)

Tabelle 20: Kristallographische Daten zu $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}(\text{18-Krone-6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$

Die Zellbestimmung liefert eine monoklin innenzentrierte, beziehungsweise C -zentrierte Zelle. Die systematischen Auslöschungsbedingungen weisen nicht auf eine c -Gleitspiegelebene hin, so dass die Raumgruppen $C2$, Cm und $C2/m$ zur Auswahl stehen.

Zum einen wegen des $|E^2 - 1|$ -Wertes, zum anderen wegen besserer R -Werte, wurde letztere Raumgruppe gewählt. Zudem ergaben Suchen nach zusätzlicher Symmetrie in den ersten beiden Raumgruppen stets, dass eine zentrosymmetrische Struktur vorliegt. Die Struktur konnte in der Raumgruppe $C2/m$ sowohl mit direkten Methoden, als auch mit der Patterson-Synthese gelöst werden, wobei Letztere bereits ein fast komplettes Phosphorgerüst liefert. Die weitere Verfeinerung gelingt nur unter größeren Mühen, so können lediglich vier Kronenethermoleküle relativ gut aus der Differenzfouriersynthese erhalten werden, ihre Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell verfeinert.

Ein weiteres Kronenethermolekül kann lediglich unter Anwendung einiger Constraints verfeinert werden und hat dennoch viel zu große Auslenkungsparameter. Das sechste Kronenethermolekül schließlich kann nur noch bruchstückhaft aufgebaut werden. Diese beiden Kronenethermoleküle komplexieren ein Cäsiumkation sandwichartig, zudem ist an ein jedes wohl ein Ammoniakmolekül über N-H...O-Wasserstoffbrückenbindung gebunden, was im Rahmen dieser Arbeit schon oft beobachtet wurde. Zwei der sechs Kronenethermoleküle tragen je ein marginal aus ihrer Mitte ausgelenktes Atom, welches als Stickstoff oder als Lithiumion verfeinert werden kann, beides macht an dieser Position wenig Sinn. Im Folgenden werden daher nur die Struktur des Henicosaphosphidanions und die generelle Packung der Struktur beschrieben.

3.2.19.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome des isolierten Henicosaphosphidanions P_{21}^{3-} (Abbildung 60) liegen auf der allgemeinen $8j$ -Lage der Raumgruppe $C2/m$, das Molekülanion ist sogar beinahe innerhalb der Standardabweichungen C_{2v} -symmetrisch. Ein weiteres P_{21}^{3-} -Anion einer anderen Verbindung ist unter 3.2.23 beschrieben. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2.140(4) Å für P(11)–P(21) und 2.270(5) Å für P(12)–P(13), detaillierte Bindungslängen können der Bildunterschrift zu Abbildung 60 entnommen werden. Die gemittelten Bindungslängen (a – j) sollen nun mit denen von $[Li(12\text{-Krone-4})_2]_3P_{21}(THF)_2$ verglichen werden,^[150] wobei bei diesem Vergleich wegen fehlender Absorptions- und Librationskorrektur und der geringen Güte des Datensatzes Vorsicht geboten ist.

Bindung	Diese Verbindung	[Li(12-Krone-4) ₂] ₃ P ₂₁ (THF) ₂ bei 22 °C
a [Å]	2.158(5)	2.142(1)
b [Å]	2.167(6)	2.158(3)
c [Å]	2.233(5)	2.218(6)
d [Å]	2.242(5)	2.219(2)
e [Å]	2.208(5)	2.194(5)
f [Å]	2.203(5)	2.190(5)
g [Å]	2.203(4)	2.191(2)
h [Å]	2.268(5)	2.263(0)
i [Å]	2.236(4)	2.228(4)
j [Å]	2.139(5)	2.139(3)
\overline{H} [Å]	3.141(4)	3.115
ε [°]	23.7	circa 30

Tabelle 21 zeigt einen Vergleich der Bindungslängen im hier vorliegenden P₂₁³⁻-Anion mit dem in der Verbindung [Li(12-Krone-4)₂]₃P₂₁(THF)₂.

Man erkennt, dass die Bindungslängen im vorliegenden P₂₁³⁻-Anion fast durchwegs ein bisschen länger als die in der Verbindung [Li(12-Krone-4)₂]₃P₂₁(THF)₂ sind, so dass die dort gemachten Vergleiche mit P₇R₃- und P₇³⁻-Einheiten auch hier zutreffend sind.^[150] Einzig störend fällt die Abweichung in der Höhe H der Nortricyclenteile P₇⁻ auf, welche in der Literaturverbindung [Li(12-Krone-4)₂]₃P₂₁(THF)₂ mit 3.115 Å zwischen den Höhen für P₇³⁻ mit 2.996 Å und für P₇R₃ mit 3.154 Å liegt, sich hier aber stark dem Wert für P₇R₃ nähert; siehe hierzu auch unter 3.2.23.

Für weitere Vergleiche sei der Winkel ε zwischen den Ausgleichsebenen durch [P(4)P(5)P(8)P(9)] und durch [P(12)P(13)P(16)P(17)] als Maß für die Krümmung des Anions eingeführt. die Angabe eines reziproken Krümmungsradius wie bei Fritz et al. ist unzweckmäßig,^[150] da ja ein Optimierungsproblem vorläge.

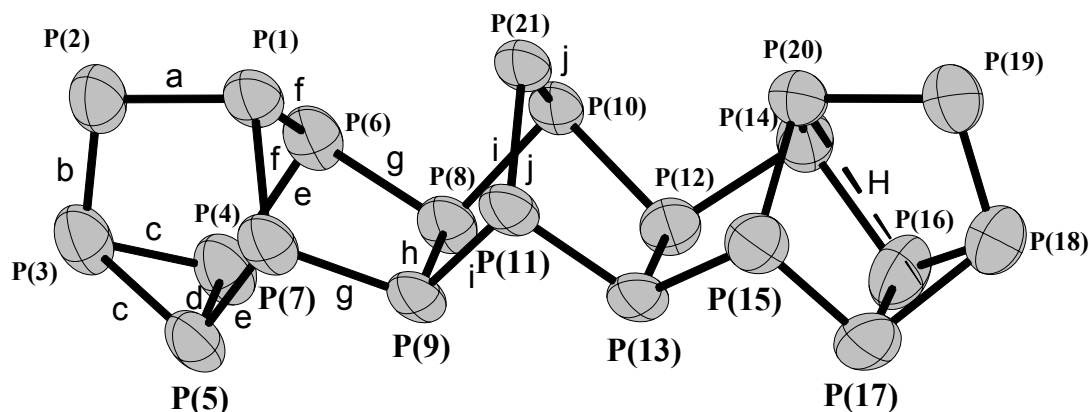


Abbildung 60: Projektion des P_{21}^{3-} Anions in $Cs_{1.25}Li_{1.75}P_{21}(18\text{-Krone-6})_6 \cdot 7NH_3$.

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–P(2) 2.157(4), P(1)–P(7) 2.202(4), P(1)–P(6) 2.203(5), P(2)–P(3) 2.164(5), P(3)–P(4) 2.233(5), P(3)–P(5) 2.234(5), P(4)–P(6) 2.216(5), P(4)–P(5) 2.241(5), P(5)–P(7) 2.199(5), P(6)–P(8) 2.201(4), P(7)–P(9) 2.204(4), P(8)–P(10) 2.245(4), P(8)–P(9) 2.265(4), P(9)–P(11) 2.231(4), P(10)–P(21) 2.137(5), P(10)–P(12) 2.242(4), P(11)–P(21) 2.140(4), P(11)–P(13) 2.227(5), P(12)–P(14) 2.210(4), P(12)–P(13) 2.270(5), P(13)–P(15) 2.198(4), P(14)–P(20) 2.203(6), P(14)–P(16) 2.214(5), P(15)–P(17) 2.202(5), P(15)–P(20) 2.205(5), P(16)–P(18) 2.232(6), P(16)–P(17) 2.243(6), P(17)–P(18) 2.232(5), P(18)–P(19) 2.170(6), P(19)–P(20) 2.159(5),

In Abbildung 61 sind Projektionen der Koordinationssphären der Cäsiumkationen Cs(1), Cs(2) und Cs(3) gezeigt. Aus ihnen sind die kristallographischen Probleme gut zu entnehmen. Zunächst fallen die Stickstoffatome N(2A) und N(2B) auf, welche natürlich keine Ammoniakmoleküle sein können. Die Elektronendichte bei N(2B) ist deutlich und kann nicht vernachlässigt werden, hingegen wäre es möglich die Elektronendichte bei N(2A) auch als teilbesetzte Lithiumposition zu verfeinern, was aber chemisch keinen Sinn macht, da ein Lithiumion normalerweise als Tetraamminlithiumkation vorliegt. Die Koordinationssphäre um Cs(3) ist nur unvollständig lokalisierbar, es handelt sich wohl um zwei Moleküle Kronenether mit sehr schlechten Auslenkungsparametern.

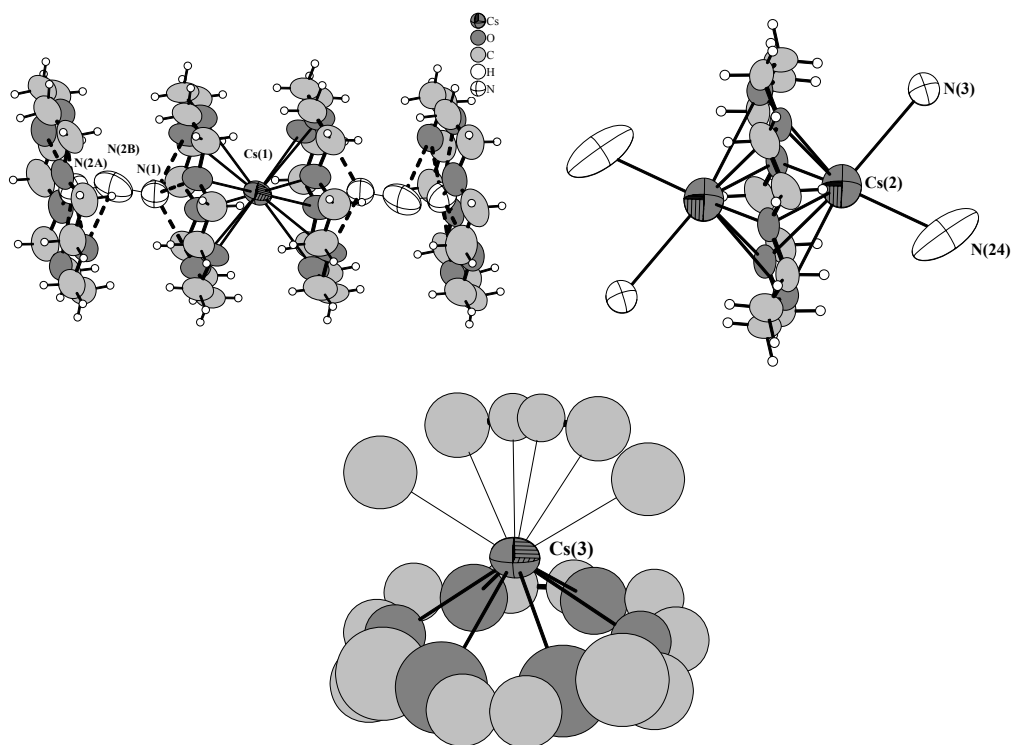


Abbildung 61 zeigt Projektionen der Koordinationssphäre der Cäsiumkationen Cs(1), Cs(2) und Cs(3) in $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}(\text{18-Krone-6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Abbildung 62 schließlich zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-Ebene, aus der die Packung gut ersichtlich ist.

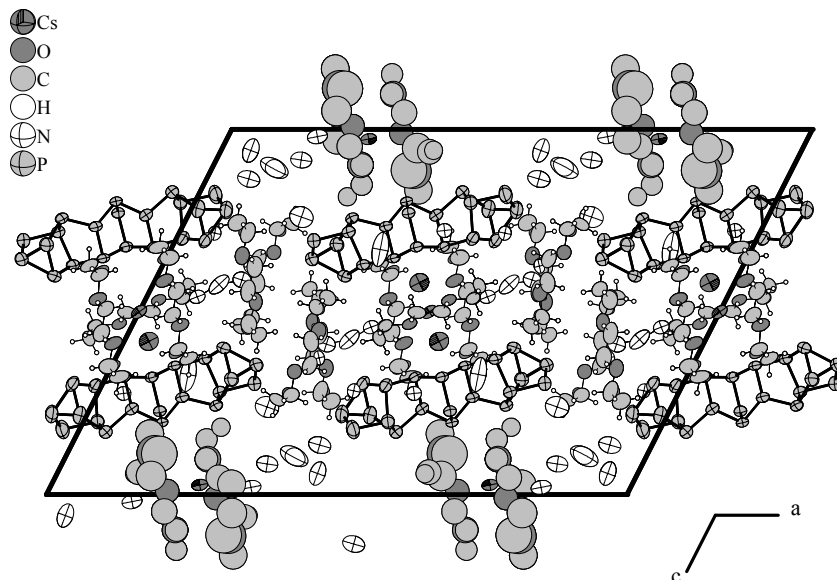


Abbildung 62 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}(\text{18-Krone-6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$ auf die *ac*-Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.19.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit und nur begrenzten Messzeit am NMR-Spektrometer wurde kein besonders gutes ^{31}P -NMR-Spektrum des Henicosaphosphidanions erhalten. Mit Hilfe der in der Literatur veröffentlichten NMR-Spektren konnten allerdings alle Signalgruppen im ^{31}P -NMR-Spektrum zugeordnet werden und stimmen mit der Integration überein.^[68] In Tabelle 22 sind die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne des P_{21}^{3-} -Anions angegeben.

Kern	δ [ppm]	Kern	δ [ppm]
P(10), P(11)	≈ 72	P(21)	≈ -115
P(8), P(9), P(12), P(13)	≈ 62	P(3), P(18)	≈ -115
P(6), P(7), P(14), P(15)	≈ 62	P(2), P(19)	≈ -145
P(1), P(20)	≈ -22	P(4), P(5), P(16), P(17)	≈ -170

Tabelle 22 führt die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum des P_{21}^{3-} -Anions auf.

^1H -NMR (400 MHz, NH_3 , [D8]THF, TMS ext., -40°C): $\delta = 3.58$ (s, 18-Krone-6), 5.25 (s, NH_2^-); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, NH_3 , [D8]THF, H_3PO_4 ext., -40°C): siehe obige Tabelle.

3.2.20 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$

Die Verbindung wurde von Herrn Dr. Aschenbrenner wahrscheinlich aus LiPH_2 und weißem Phosphor im Mai 2002 dargestellt. Nach zweieinhalbjähriger Lagerung auf -40°C waren kleine, gelbe Kristalle von irregulärem Habitus gewachsen, von denen ein geeignetes Exemplar röntgenographisch untersucht wurde.

3.2.20.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 23 enthält relevante kristallographische Daten zu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_{39}\text{Li}_3\text{N}_{12}\text{P}_8$	ρ_c [Mg/m^3]	1.12634(14)
Formelmasse [g/mol]	476.01	Röntgenlichtquelle	graphitmono- chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	trigonal	Wellenlänge [\AA]	0.71073
Raumgruppe	$R\bar{3}c$	Detektorabstand [mm]	60.0
a [\AA]	12.3652(9)	φ - Bereich	0 bis 189°
c [\AA]	31.789(2)	φ - Inkrement	0.5°
		T [K]	123
		$F(000)$	1494
V [\AA^3]	4209.3(5)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	0.506
Z	6	θ - Bereich	3.19 bis 27.97°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	12731	θ_{max}	27.97°
Zahl der unabhängigen Reflexe	1108	h	-16 bis 16
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	897	k	-16 bis 16
R_{int}	0.0314	l	-40 bis 40
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + 0.0016 * F_o^2)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0534		
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1082	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.0322
S (alle Daten)	–	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.33
Zahl der unabhängigen Reflexe	1108	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.25
Parameter / Restraints	105 / 0	Flack-Parameter x	–

Tabelle 23: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$ aus der Verfeinerung mit JANA2000.

Die üblichen Zellbestimmungsroutinen ergaben eine trigonale R-zentrierte Zelle der hexagonalen Aufstellung, die Auslöschungsbedingungen deuteten auf die Raumgruppe $R\bar{3}c$ oder $R3c$ hin, der $|E^2 - 1|$ -Wert beträgt 0.951 und würde somit eine zentrosymmetrische Struktur suggerieren. Da der Kristall zu höheren θ -Winkeln hin relativ schlecht streute, wurden zwei Datensätze mit unterschiedlicher Belichtungszeit aufgenommen – einmal um schwache Reflexe gut zu messen, was zu Overflows der starken Reflexe führte, und einmal, um nur die starken Reflexe gut zu messen. Die Datensätze wurden skaliert, was zu einem besseren Datensatz führte. Zur Skalierung

wurden 8295 gemeinsame Reflexe aus insgesamt 25690 genutzt, der Skalierungsfaktor errechnete sich dadurch zu 6.9758. Es wurden 12162 schwache, gemeinsame Reflexe verworfen. Die Struktur konnte in obiger Raumgruppe mit direkten Methoden gelöst werden. Zur Verfeinerung wurde sowohl SHELXL-97, als auch JANA2000 verwendet. In SHELXL-97 wurde zur Beschreibung des fehlgeordneten HP_7^{2-} -Anions ein Splitlagenmodell verwendet, in JANA2000 konnte das Anion sogar anharmonisch verfeinert werden, was zu um etwa 0.03 kleineren *R*-Werten führte. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit X-Red / X-Shape durchgeführt.

3.2.20.2 Strukturbeschreibung

Als kationische Baueinheit liegt ein Lithiumtetraamminkation $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ vor, wobei das Li-Ion auf der speziellen 18*e*-Lage und die beiden symmetrieunabhängigen Stickstoffatome der Ammoniakmoleküle auf der allgemeinen 36*f*-Lage sitzen. Die Lithium–Stickstoff-Abstände betragen 2.082(3) und 2.083(3) Å und liegen im für Lithiumtetraamminkomplexe im zu erwartenden Bereich um 2.1 Å. Die Bindungswinkel liegen zwischen 104.2(2)° bis 115.22(7)°. Ein Phosphoratom findet sich isoliert auf der speziellen 6*b*-Lage. Hierbei könnte es sich um ein Dihydrogenphosphidanion PH_2^- handeln, da diese schon des Öfteren mit anderen Polyphosphidanionen einen Kristall bildeten. Es lassen sich unter einigen Schwierigkeiten auch zwei Wasserstoffatome finden, welche auf der 36*f*- und 12*c*-Position liegen und somit nur zu einem Sechstel und zur Hälfte besetzt sein können.

Die P–H-Abstände betragen ungefähr 1.05 und 1.14 Å und sind eigentlich zu kurz, aber im zu erwartenden Bereich um 1.3 Å ist keine passende Elektronendichte zu finden, vor allem aber nichts mit der benötigten Besetzung. Somit würden nunmehr noch zwölf negative Ladungen zum Ladungsausgleich fehlen. Als weites Anion liegt das Heptaphosphanortricyclananion HP_7^{2-} vor, welches stark fehlgeordnet ist, so dass Bindungslängen und –winkel nicht zu diskutieren sind und auch das Wasserstoffatom nicht aufgefunden werden kann. In Abbildung 63 ist diese Fehlordnung, welche mit einem Splitlagenmodell in SHELXL-97 einigermaßen beschrieben werden kann, dargestellt.

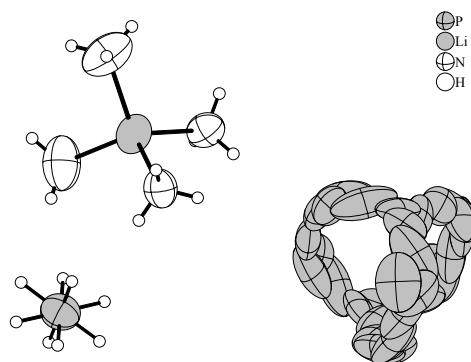


Abbildung 63 zeigt eine Projektion des Lithiumtetraamminkations, des PH_2^- -Anions mit seinen fehlgeordneten Wasserstoffatomen, sowie das stark fehlgeordnete P_7^{3-} -Anion in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Fehlordnung kann man sich folgendermaßen vorstellen: Das HP_7^{2-} -Anion ist mit seinem apikalen P-Atom leicht von der dreizähligen Achse heruntergekippt, so dass dieses auch dreimal generiert wird – es wechselt von der $12c$ - auf die $36f$ -Lage. Weiterhin stelle man sich vor, dass durch die Mitte des Käfiganions, parallel zu seiner Dreiecksbasis eine zweizählige Drehachse verlief und somit würden alle Atome verdoppelt. Dieses Bild legt es nun natürlich nahe, die entsprechende Symmetrioperation wegzulassen, in der Raumgruppe abzustiegen und die Symmetrie gegebenenfalls über ein Zwillingsgesetz wieder einzuführen. Das Zentrum des Käfiganions liegt auf der speziellen $6a$ -Position mit 32 -Symmetrie.

Ein Symmetrieabstieg nach $R3c$ und Anwendung einiger Zwillingsgesetze führt jedoch nicht zur Auflösung der Fehlordnung, selbst in $C2/c$ bleibt sie erhalten. Das formal negativ geladene Phosphoratom $\text{P}(2)$ liegt ebenfalls auf der $36f$ -Position, ist aber nur halb besetzt wegen der Fehlordnung um die zweizählige Achse, folglich würde man 18 negative Ladungen erwarten. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie müssten nun sechs dieser formal negativ geladenen P-Atome protoniert sein, um Ladungsneutralität zu erhalten. Dieser Gedankengang also postuliert das HP_7^{2-} -Anion in dieser Struktur. Ob nun Verzwillingung oder Fehlordnung vorliegt, kann nicht abschließend geklärt werden. Durch die runde Gestalt der Lithiumtetraamminkomplexe wäre es jedoch plausibel, dass die HP_7^{2-} -Anionen nicht richtig passen und so durch Fehlordnung ebenso ein im Mittel rundes Anion generiert wird.

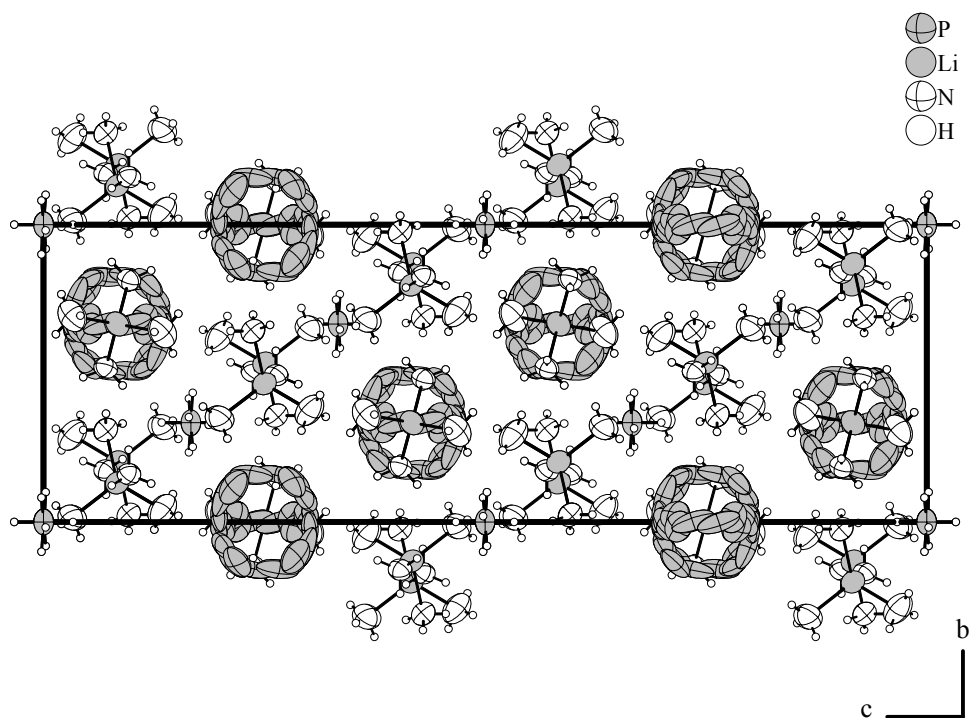


Abbildung 64: Eine Projektion der Elementarzelle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$ auf die bc -Ebene.
Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.20.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Von dieser Verbindung konnte, wohl wiederum aus Gründen der Löslichkeit, kein NMR-Spektrum erhalten werden.

3.2.21 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

Die Verbindung wurde von Herrn Dr. Aschenbrenner durch Umsetzung von NaPH_2 und Rb_3P_{11} in flüssigem Ammoniak im Jahre 2001 dargestellt. Nach dreijähriger Lagerung bei -40°C konnten orange Kristalle isoliert und röntgenographisch untersucht werden.

3.2.21.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 24 enthält kristallographisch relevante Daten zu dieser Verbindung.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_{54}\text{N}_{18}\text{Na}_3\text{P}_{11}$	ρ_c [Mg/m^3]	1.188
Formelmasse [g/mol]	716.25	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	trigonal	Wellenlänge [\AA]	0.71073
Raumgruppe	$P321$	Detektorabstand [mm]	60.0
a [\AA]	17.6878(8)	φ - Bereich	0 bis 216.8°
c [\AA]	11.0818(4)	φ - Inkrement	0.8°
V [\AA^3]	3002.5(2)	T [K]	123
Z	3	$F(000)$	1134
		$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	0.524
		θ - Bereich	2.27 bis 25.98°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	25968	θ_{max}	25.98°
Zahl der unabhängigen Reflexe	3920	h	-21 bis 21
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2753	k	-21 bis 21
R_{int}	0.0521	l	-13 bis 13
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0986P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0922	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1961	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.01
S (alle Daten)	1.282	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	1.485
Zahl der unabhängigen Reflexe	3920	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.421
Parameter / Restraints	183 / 0	Flack-Parameter x	–

Tabelle 24: Kristallographische Daten zu $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

Zellbestimmungsroutinen lieferten eine trigonale, beziehungsweise hexagonale, primitive Elementarzelle mit internem R -Wert von 0.052. Als mögliche Translationssymmetrie liegt lediglich eine 3_1 -, beziehungsweise 3_2 -Schraubenachse vor, deren Auslöschungsbedingung aber nur sehr schlecht – wenn überhaupt – erfüllt ist. Als mögliche Raumgruppen ergaben sich $P3_121$, $P3_221$, $P3_1$ und $P3_2$, welche jedoch alle nicht zum bestmöglichen Strukturmodell führten, sodass die Schraubenachse schließlich verworfen und die Raumgruppe $P321$ zur Beschreibung gewählt wurde. In dieser Raumgruppe lässt sich die Struktur lösen und verfeinert auf – mehr oder weniger –

akzeptable *R*-Werte. Eine Suche nach zusätzlicher Symmetrie, wie der 3_1 -Schraubung, ist negativ, es wird eine zusätzliche Spiegelebene gefunden, jedoch passen die Nichtwasserstoffatome nur zu 80%, so dass die resultierende Raumgruppe $P3m1$ nicht in Frage kommt. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit X-Red / X-Shape nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome vorgenommen. Die Wasserstoffatome an den an Natriumionen koordinierenden Stickstoffatomen wurden mit einem Reitermodell verfeinert, die der freien Kristallammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Der Kristall wurde als Inversionszwilling mit einem Verhältnis von 0.58 zu 0.42 verfeinert, wobei sich bei solch einem Verhältnis natürlich die Frage aufdrängt, ob nicht doch eine zentrosymmetrische Raumgruppe zur Beschreibung passender wäre.

Hinzufügen eines Inversionszentrums würde zur Raumgruppe $P\bar{3}m1$ führen, wobei in dieser Raumgruppe beide Lagen der P_{11}^{3-} -Anionen mit einem Splitlagenmodell beschrieben werden müssen, da jeweils beide Enantiomere vorliegen. Ein weiteres Problem in dieser Raumgruppe ist, dass zum einen die Koordinationssphäre der Natriumionen chemisch nicht sinnvoll ist und zum anderen die Stickstoffatome nicht gut verfeinert werden können.

3.2.21.2 Strukturbeschreibung

Als anionische Baueinheit liegen zwei symmetrieunabhängige P_{11}^{3-} -Anionen vor. Das eine liegt um die spezielle $1a$ -Position herum und besitzt somit die Lagesymmetrie $32 (D_3)$. Dies bedeutet, dass das P_{11}^{3-} -Anion aus lediglich drei symmetrieunabhängigen Phosphoratomen generiert wird, von denen das apikale Atom auf der $2c$ -, das formal negativ geladene Atom auf der $3e$ - und das verbrückende Atom auf der $6g$ -Position liegt. Die Bindungslängen betragen $P(1)-P(2)$ 2.253(2), $P(2)-P(3)$ 2.158(3) und $P(2)-P(2)\#3$ 2.214(4) Å und liegen im dafür normalen Bereich. Auch die Bindungswinkel mit $P(2)-P(1)-P(2)\#2$ 102.49(9), $P(3)-P(2)-P(2)\#3$ 100.70(12), $P(3)-P(2)-P(1)$ 105.21(9), $P(2)\#3-P(2)-P(1)$ 100.48(10) und $P(2)\#4-P(3)-P(2)$ 96.53(15)° können als normal betrachtet werden.

Das zweite P_{11}^{3-} -Anion wird um die $2d$ -Position generiert und ist zudem mit seinem Enantiomer fehlgeordnet, wobei das Verhältnis der Enantiomere auf dieser Position auf 87 zu 13 verfeinert. Die apikalen Atome liegen auf der $2d$ -, der Rest auf der allgemeinen $6g$ -Lage. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der Fehlordnung nicht sinnvoll.

Als Kationen liegen zwei Natriumionen, Na(1) auf der 6*g*- und Na(2) auf der 3*f*-Lage, vor, so dass Ladungsneutralität herrscht. Beide Natriumionen werden von fünf Ammoniakmolekülen in angenähert quadratisch pyramidaler Koordinationssphäre gebunden.

Alle Stickstoffatome der koordinierenden Ammoniakmoleküle liegen auf der 6*g*-Lage bis auf eines, welches die 3*f*-Position innehat. An letzterem sind also die H-Atome fehlgeordnet. Die Stickstoff–Natrium-Abstände können der Bildunterschrift zu Abbildung 65 entnommen werden. An die Pentamminnatriumkomplexe ist je ein Ammoniakmolekül über N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindung gebunden (Abbildung 65), Längen und Winkel sind in untenstehender Bildunterschrift enthalten. Ebenso ist eine Projektion der Elementarzelle auf die *ab*-Ebene unten abgebildet, welche die Packung der Molekülonen veranschaulicht.

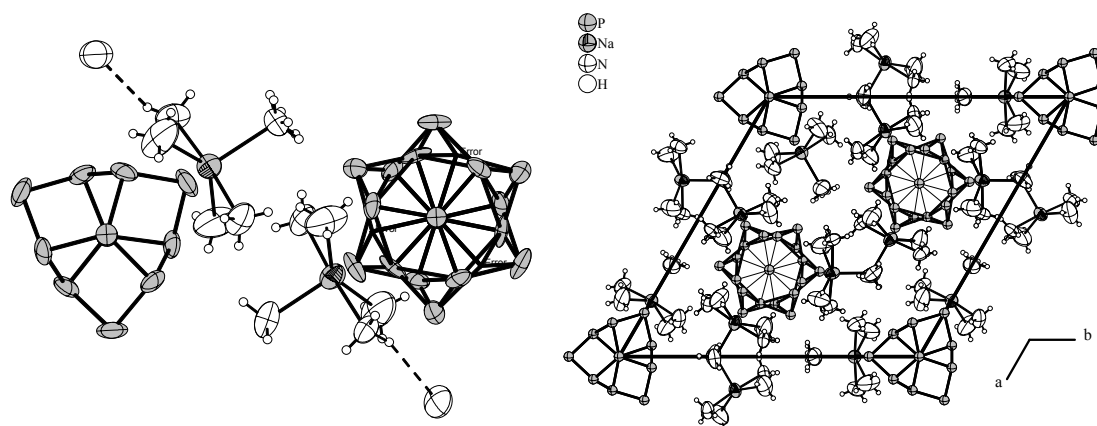


Abbildung 65: Gezeigt sind eine Projektion der in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ vorliegenden Molekülonen, wobei die N–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindung gestrichelt eingezeichnet ist, sowie eine Projektion der Elementarzelle von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ auf die *ab*-Ebene.

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, P-Atome in der Projektion der Elementarzelle isotrop. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

Na(1)–N(5) 2.438(8), Na(1)–N(1) 2.501(7), Na(1)–N(2) 2.503(6), Na(1)–N(4) 2.542(9),
Na(1)–N(3) 2.558(9), Na(2)–N(9) 2.487(9), Na(2)–N(7)#7 2.491(6), Na(2)–N(7) 2.490(6),
Na(2)–N(8)#7 2.544(8), Na(2)–N(8) 2.544(8). Längen [Å] und Winkel [°] der

Wasserstoffbrückenbindungen (D = Donor, A = Akzeptor): N(7)–H(7B)⋯N(11): D–H 0.91, H⋯A 2.58, D⋯A 3.439(10), <DHA 157.7; N(2)–H(2C)⋯N(12): D–H 0.91, H⋯A 2.57, D⋯A 3.436(9),
<DHA 159.7. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-y+1, x-y-1, z$; #2 $-x+y+2, -x+1, z$; #3 $-x+2, -x+y+1, -z$; #4 $y+1, x-1, -z$; #5 $-x+y+2, -x+2, z$;
#6 $-y+2, x-y, z$; #7 $y+1, x-1, -z-1$.

3.2.22 Synthese und Charakterisierungsversuch eines Natriumkaliumhetaphosphanortricyclan-Ammoniakats

Die Verbindung wurde von Herrn Dr. Aschenbrenner aus einer unbekannten Menge NaPH_2 und K_3P_7 in flüssigem Ammoniak im Jahre 2002 synthetisiert. Es wurden schon nach kurzer Zeit Kristalle erhalten. Ein erneuter Versuch zur Strukturlösung und –verfeinerung wurde 2004 unternommen, wobei die im Folgenden beschriebenen Probleme auftreten.

3.2.22.1 Knappe röntgenographische Charakterisierung

Zellbestimmungsroutinen ergaben eine primitive, hexagonale beziehungsweise trigonale Zelle mit den Gitterparametern $a = 13.342(1) \text{ \AA}$, $c = 19.547(2) \text{ \AA}$ und dem Volumen V von 3013.2 \AA^3 und einem internem R -Wert von 0.087. Es liegen leider keinerlei Auslöschungsbedingungen vor, so dass aus 16 Raumgruppen mit identischem internem R -Wert gewählt werden kann, von denen $P6/mmm$ diejenige der höchsten Symmetrie ist. Die Struktur kann in dieser Raumgruppe zwar gelöst, jedoch nur leidlich bis auf einen R_1 -Wert von 0.2044 für alle Daten verfeinert werden. Es liegt ein fehlgeordnetes P_7^{3-} -Anion vor, die Fehlordnung kann durch eine parallel zur dreiatomigen Basis des Moleküls verlaufende Spiegelebene beschrieben werden. Ein Symmetrieabstieg brachte allerdings keine Verbesserung der Situation, auch nicht nach Anwendung mehrerer Zwillingsmatrizen. Die Koordinationssphäre der Natrium- und Kaliumionen mit Ammoniakmolekülen ist chemisch nicht sinnvoll.

3.2.23 Synthese und Charakterisierung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$

Es wurde je eine Spatelspitze Kaliumhenicosaphosphidiodid $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}^{[148]}$ und 18-Krone-6 in einem Schlenkrohr vorgelegt und etwa 10 mL Ammoniak aufkondensiert. Aus der orangen Lösung wurden nach viermonatiger Lagerung bei -40°C sehr kleine, rote, nadelförmige Kristalle erhalten, welche im Beugungsexperiment nur sehr schwache Intensitäten der gebeugten Reflexe lieferten. Nach insgesamt neunmonatiger Lagerung bei -40°C konnte schließlich ein geeignetes Exemplar ($0.08\text{ mm} \times 0.08\text{ mm} \times 0.24\text{ mm}$) röntgenographisch untersucht werden. Es handelt sich hier nicht um kongruentes Herauslösen der P_{21}^{3-} -Anionen wie man aufgrund der Summenformel vielleicht annehmen könnte, da diese im $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}$ und dem isotypen $\text{Rb}_4\text{P}_{21}\text{I}$ als ${}^\infty_2[\text{P}_{21}^{3-}]$ -Anionen vorliegen; näheres zu diesen Strukturen ist in der Literatur verfügbar.^[148]

3.2.23.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 25 sind einige relevante Daten der Röntgenstrukturanalyse aufgenommen.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{114}\text{K}_3\text{N}_{14}\text{O}_{18}\text{P}_{21}$	ρ_c [Mg/m^3]	1.333
Formelmasse [g/mol]	1799.08	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge [\AA]	0.71073
Raumgruppe	$Pna2_1$	Detektorabstand [mm]	60 / 80
a [\AA]	44.114(2)	φ - Bereich	0° bis 180.6°
b [\AA]	10.6952(8)	φ - Inkrement	0.4°
c [\AA]	18.9947(11)	T [K]	123
β [$^\circ$]	90.0	$F(000)$	3776
V [\AA^3]	8961.9(10)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	0.585
Z	4	θ - Bereich	1.45° bis 24.2°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	41578	θ_{max}	2.12° bis 23.26°
Zahl der unabhängigen Reflexe	12395	h	-47 bis 49
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6784	k	-11 bis 11
R_{int}	0.1566	l	-20 bis 21
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0641P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.1075	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1494	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.002
S (alle Daten)	0.845	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.471
Zahl der unabhängigen Reflexe	12395	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.496
Parameter / Restraints	872 / 1	Flack-Parameter x	$0.58(15) / \text{Inversionszwilling}$

Tabelle 25: Röntgenographische Daten zu $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$.

Die Zellbestimmungsroutine ergab zunächst eine zu kleine, primitiv monokline Zelle, welche nach Messung von $35.8^\circ \varphi$ bei 60 mm Plattenabstand die korrekte, primitive, orthorhombische Zelle mit obigen Gitterparametern ergab. Daraufhin wurde der Plattenabstand auf 80 mm erhöht (was eigentlich nicht ganz ausreichend war) und bis $180^\circ \varphi$ gemessen. Betrachtet man die gesammelten Reflexe im reziproken Raum, so erkennt man eine geringe nicht-merohedrische Verzwillingung. Die beiden bei unterschiedlichem Plattenabstand gemessenen Intensitätsdatensätze wurden aufeinander skaliert. Die Auslöschungsbedingungen weisen auf die Raumgruppen *Pnma* und *Pna2₁* hin, von denen zunächst die höhersymmetrische, auch aufgrund des $|E^2 - 1|$ -Wertes von 0.905, gewählt wurde.

Die Struktur lässt sich ohne weiteres lösen, allerdings treten bei der Verfeinerung in der Raumgruppe *Pnma* folgende Probleme auf: Zum einen kommt ein Stickstoffatom eines Ammoniakmoleküls zu nahe an die Spiegelebene zu liegen, so dass es nur zur Hälfte besetzt werden müsste, zum anderen lassen sich die anderen Stickstoffatome nur schlecht lokalisieren und weisen zu große anisotrope thermische Auslenkungsparameter auf. Letzteres beobachtet man auch besonders extrem bei vier symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatomen eines Kronenethermoleküls wohingegen die anderen Atome desselben Kronenethers normale Auslenkungsparameter zeigen. Diese Probleme legen einen Symmetrieabstieg ($t_2; a, c, -b; x, z, -y$) unter Verlust des Inversionszentrums in der Raumgruppe *Pna2₁* nahe. In dieser Raumgruppe lässt sich die Struktur dann ohne Schwierigkeiten anisotrop verfeinern, wobei die Korrelationsfaktoren zwischen den Phosphoratomen, welche zuvor durch die Spiegelebene ineinander überführt worden waren, lediglich etwa 0.7 betragen. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen sowie an kaliumionkoordinierenden Stickstoffatomen wurden mit einem Reitermodell positioniert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht aus der Differenzfouriersynthese erhalten werden.

Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm PLATON^[33] vorgenommen. Eine Suche nach zusätzlichen Symmetriebeziehungen zwischen den Nichtwasserstoffatomen ergibt eine Spiegelebene sowie ein Inversionszentrum, allerdings nur mit einer Passgenauigkeit von unter 90 Prozent, so dass von der besseren Strukturbeschreibung in der Raumgruppe *Pna2₁* ausgegangen werden kann. Natürlich

verfeinerte der Flack-Parameter auf etwa 0.5, so dass die Struktur als Inversionszwilling beschrieben wurde.

3.2.23.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $4a$ -Lage der Raumgruppe $Pna2_1$. Als Anion liegt das Henicosaphosphidion P_{21}^{3-} vor, welches auch schon unter 3.2.19 beschrieben wurde. Tabelle 26 zeigt einen Vergleich der Bindungslängen mit dem oben beschriebenen Cäsiumlithiumhenicosaphosphid-Ammoniakat und dem Lithiumhenicosaphosphid aus der Literatur.^[150]

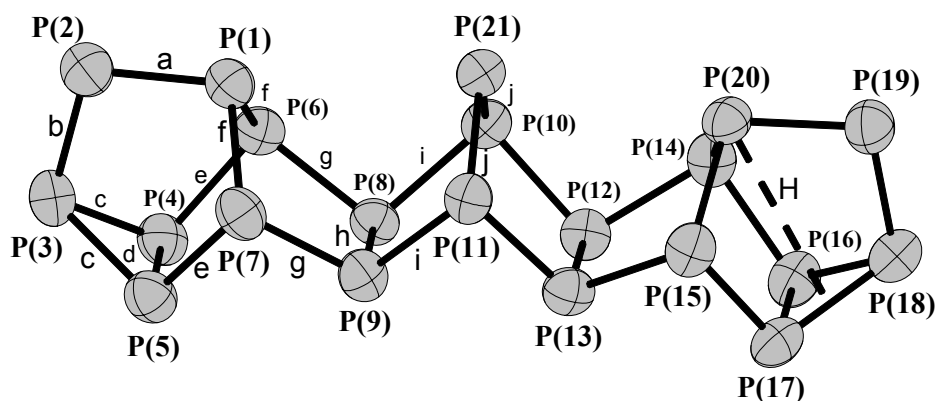


Abbildung 66 zeigt eine Projektion des P_{21}^{3-} -Anions in $[K(18C6)_2(NH_3)_2]_3(P_{21}) \cdot 8NH_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [Å]:

P(1)–P(2) 2.168(7), P(19)–P(20) 2.164(7), P(2)–P(3) 2.176(8), P(18)–P(19) 2.162(8),
P(3)–P(5) 2.215(7), P(3)–P(4) 2.226(7), P(16)–P(18) 2.229(7), P(17)–P(18) 2.243(7),
P(4)–P(5) 2.233(6), P(16)–P(17) 2.232(6), P(4)–P(6) 2.210(7), P(5)–P(7) 2.222(7),
P(14)–P(16) 2.197(7), P(15)–P(17) 2.202(7), P(1)–P(7) 2.203(6), P(1)–P(6) 2.208(6),
P(14)–P(20) 2.222(6), P(15)–P(20) 2.208(6), P(6)–P(8) 2.222(7), P(7)–P(9) 2.208(7),
P(12)–P(14) 2.217(7), P(13)–P(15) 2.205(6), P(8)–P(9) 2.256(5), P(12)–P(13) 2.272(5),
P(8)–P(10) 2.250(7), P(9)–P(11) 2.246(6), P(10)–P(12) 2.244(7), P(11)–P(13) 2.246(6),
P(10)–P(21) 2.138(3), P(11)–P(21) 2.147(3).

Wie man Tabelle 26 entnehmen kann sind die beiden hier vorgestellten Strukturen des P_{21}^{3-} -Anions innerhalb der Standardabweichungen gleich bezüglich ihrer Bindungslängen und der Höhe \bar{H} betrifft. Das Anion scheint leicht biegsam zu sein, was am Winkel ϵ zwischen den Ausgleichsebenen durch $[P(4)P(5)P(8)P(9)]$ und durch

[P(12)P(13)P(16)P(17)] zu erkennen ist, da eine leicht andere Krümmung vorliegt. Die Höhe H der Nortricyclenteile P_7^- , welche in der Literaturverbindung $[Li(12\text{-Krone-}4)_2]_3P_{21}(THF)_2$ mit 3.115 Å zwischen den Höhen für P_7^{3-} mit 2.996 Å und für P_7R_3 mit 3.154 Å liegt, nähert sich eher dem Wert für P_7R_3 . Dies ist ja auch plausibel, da in diesem Anion auch deutliche kovalente Anteile zum Norbornanteil auftreten.

Bindung	[K(18-Krone-6) ₂ (NH ₃) ₂] ₃ (P ₂₁) · 8NH ₃	Cs _{1.25} Li _{1.75} P ₂₁ (18-Krone-6) ₆ · 7NH ₃	[Li(12-Krone-4) ₂] ₃ P ₂₁ (THF) ₂ bei 22 °C
a [Å]	2.166(7)	2.158(5)	2.142(1)
b [Å]	2.169(8)	2.167(6)	2.158(3)
c [Å]	2.228(7)	2.233(5)	2.218(6)
d [Å]	2.233(6)	2.242(5)	2.219(2)
e [Å]	2.208(7)	2.208(5)	2.194(5)
f [Å]	2.210(6)	2.203(5)	2.190(5)
g [Å]	2.213(7)	2.203(4)	2.191(2)
h [Å]	2.264(5)	2.268(5)	2.263(0)
i [Å]	2.247(7)	2.236(4)	2.228(4)
j [Å]	2.143(3)	2.139(5)	2.139(3)
\bar{H} [Å]	3.135(6)	3.141(4)	3.115
ϵ [°]	19.78(6)	23.66(15)	25 (geschätzt)

Tabelle 26 zeigt einen Vergleich der röntgenographisch charakterisierten P_{21}^{3-} -Anionen durch ihre mittleren Bindungslängen und andere gemittelte Parameter.

Alle drei Kaliumionen werden von je einem Molekül 18-Krone-6 und je zwei Ammoniakmolekülen koordiniert, so dass eine Koordinationszahl von acht resultiert. Die Kalium–Sauerstoff-Abstände betragen zwischen 2.77 und 2.85 Å, die Kaliumionen sind nur leicht aus der Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, welche durch die koordinierenden Sauerstoffatome gelegt wurde, ausgelenkt. Die Auslenkung beträgt im Falle von K(1) 0.268(3) Å, bei K(2) nur 0.015(8) und bei K(3) nur 0.070(4) Å. Die Stickstoff–Kalium-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 2.85 und 2.92 Å. Genauere Angaben sind der Bildunterschrift zu Abbildung 67 zu entnehmen.

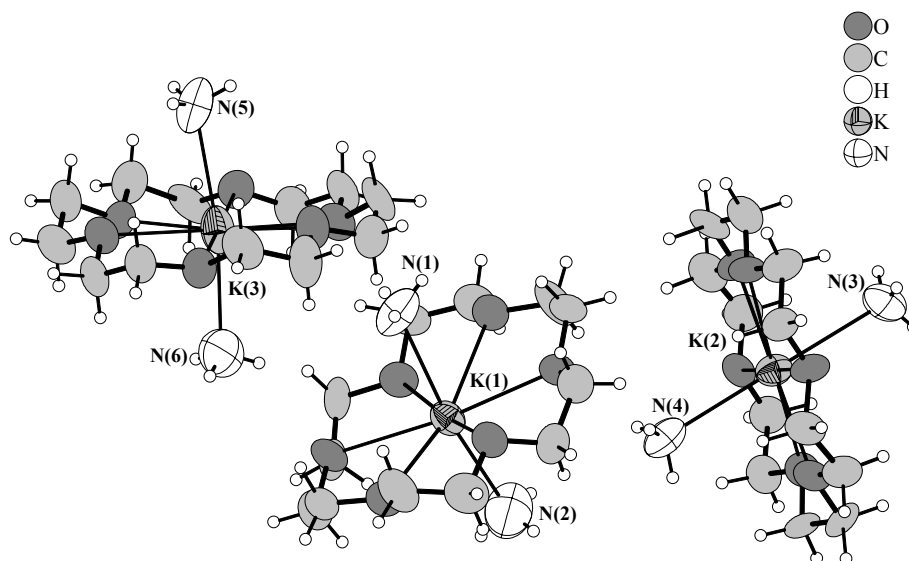


Abbildung 67: Projektion der Koordinationssphären von K(1), K(2) und K(3) in $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [Å]: O(1)–K(1) 2.840(12), O(2)–K(1) 2.838(5), O(3)–K(1) 2.853(11), O(4)–K(1) 2.793(11), O(5)–K(1) 2.780(11), O(6)–K(1) 2.831(6), O(7)–K(2) 2.841(12), O(8)–K(2) 2.833(12), O(9)–K(2) 2.831(10), O(10)–K(2) 2.817(11), O(11)–K(2) 2.772(11), O(12)–K(2) 2.773(10), O(13)–K(3) 2.807(12), O(14)–K(3) 2.812(12), O(15)–K(3) 2.811(8), O(16)–K(3) 2.799(8), O(17)–K(3) 2.820(8), O(18)–K(3) 2.825(9), K(1)–N(1) 2.853(7), K(1)–N(2) 2.904(8), K(2)–N(4) 2.895(16), K(2)–N(3) 2.922(15), K(3)–N(6) 2.862(11), K(3)–N(5) 2.917(9).

Die Komplekationen mit K(1) und K(3) als Metallatom werden über weitere Ammoniakmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt, wobei sich in diesem Falle eine zweidimensional-unendliche Schicht ergibt (Abbildung 68, Abbildung 69). Details zu den dort auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 27 entnommen werden, soweit diese vorliegen. Bei nicht lokalisierbaren Wasserstoffatomen wurden nur die N–N-Abstände angegeben. Das Komplekation mit K(2) als Metallion wird ebenfalls über weitere Ammoniakmoleküle mittels Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, weshalb sich ein eindimensional-unendlicher Strang ergibt, der parallel zur *b*-Achse verläuft und in Abbildung 70 gezeigt ist.

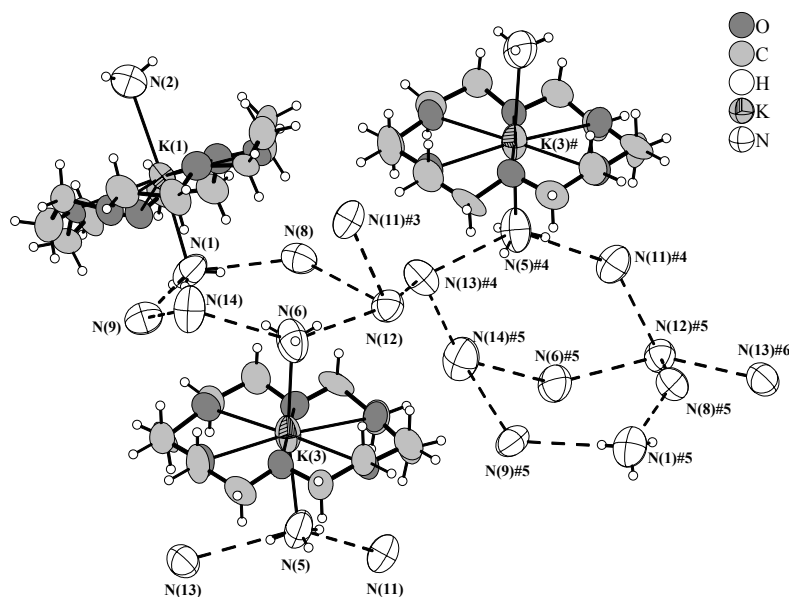


Abbildung 68: Projektion der Verknüpfung der Kaliumionenkomplexe mit K(1) und K(3) durch weitere Ammoniakmoleküle über N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$. Potentielle Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt gezeichnet. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $x, y-1, z$; #4 $1/2-x, y-1/2, z-1/2$; #5 $1/2-x, y+1/2, z-1/2$; #6 $x, y, z-1$.

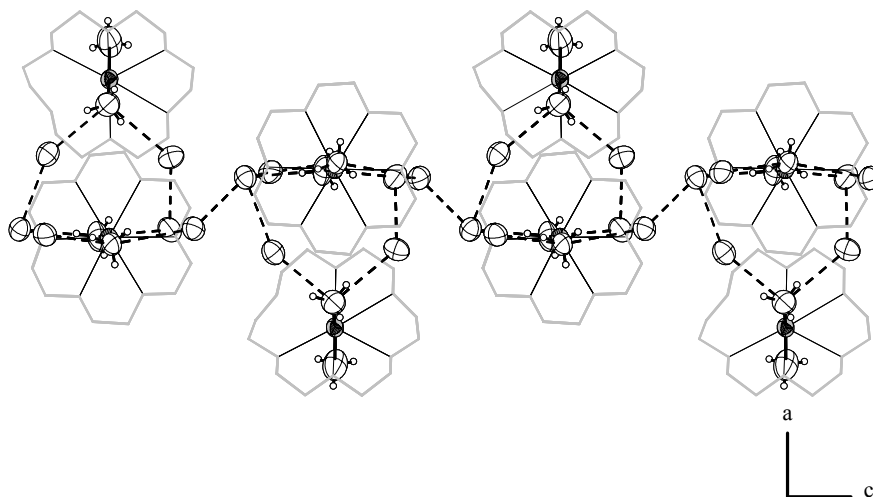


Abbildung 69: Projektion der sich durch Wasserstoffbrückenbindungen ergebenden zweidimensional-unendlichen Schicht in $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$ auf die ac -Ebene. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden zu besserer Übersicht weggelassen, die Kronenethermoleküle sind schematisch dargestellt.

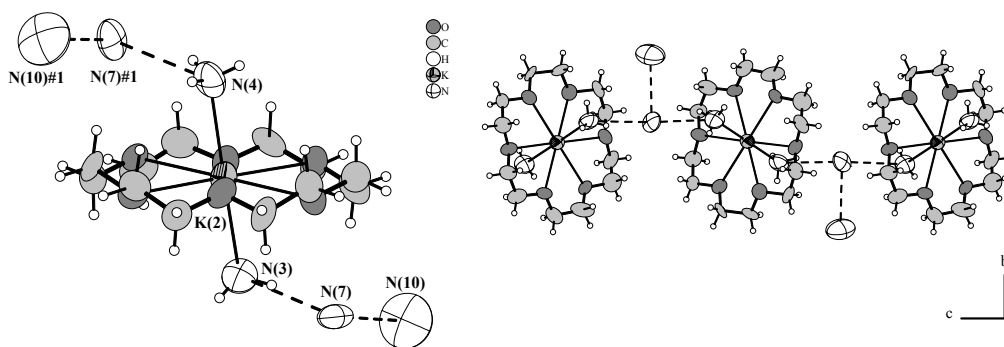
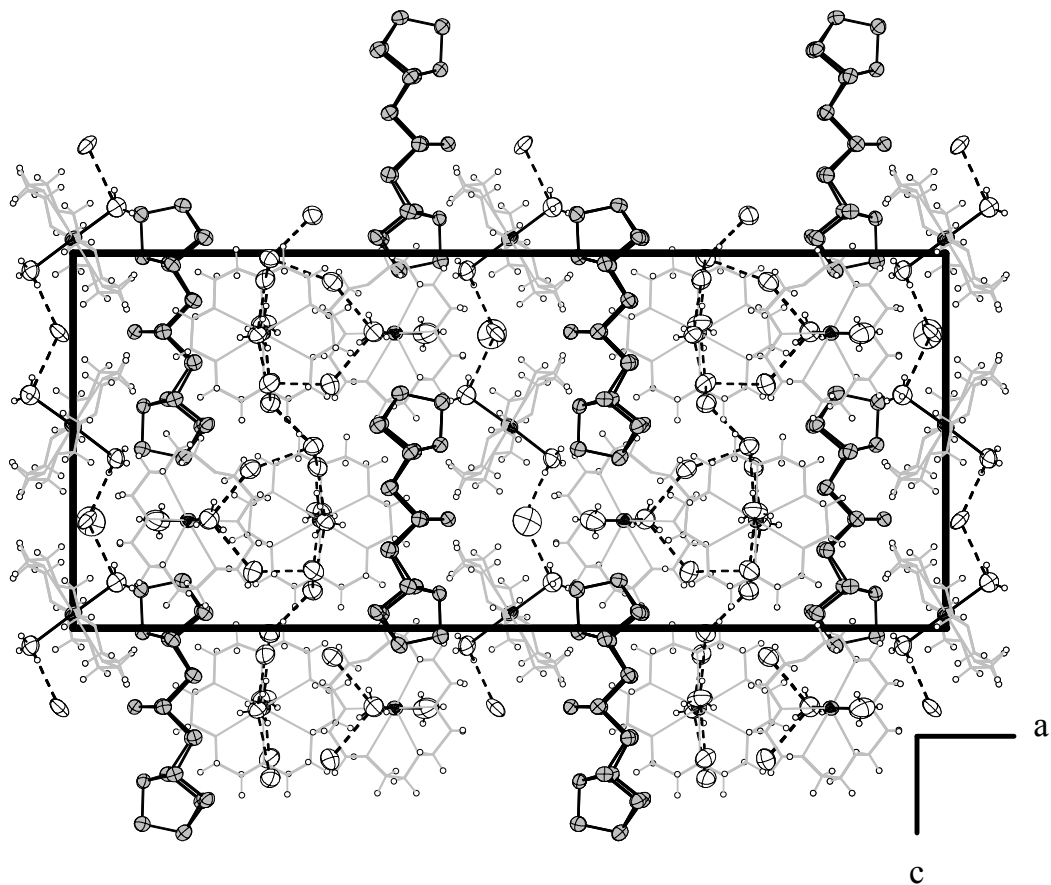


Abbildung 70 zeigt eine Projektion der Koordinationssphäre des Kaliumions K(2) mit den über potentielle Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) verknüpften Ammoniakmolekülen, sowie eine Projektion des daraus resultierenden eindimensional-unendlichen Stranges auf die *bc*-Ebene in $[\text{K}(\text{18C6})_2(\text{NH}_3)_2]_3(\text{P}_{21}) \cdot 8\text{NH}_3$.

D–H…A	d(D–H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
N(1)–H(1D)…N(9)	0.91	2.60	3.48(2)	160.7
N(1)–H(1E)…N(8)	0.91	2.57	3.31(2)	138.4
N(2)–H(2C)…N(7)#1	0.91	2.84	3.744(14)	170.0
N(3)–H(3E)…N(7)	0.91	2.70	3.46(3)	142.8
N(4)–H(4C)…O(4)	0.91	2.56	3.230(17)	130.6
N(4)–H(4E)…N(7)#1	0.91	2.66	3.48(2)	150.6
N(3)–H(3D)…O(5)#2	0.91	2.30	3.184(18)	164.0
N(5)–H(5C)…N(11)	0.91	2.47	3.348(18)	162.1
N(5)–H(5D)…N(13)	0.91	2.79	3.53(2)	139.0
N(6)–H(6E)…N(12)	0.91	2.41	3.299(13)	165.6
N(6)–H(6D)…N(14)	0.91	2.97	3.546(15)	122.8
N(9)…N(14)			3.377(19)	
N(8)…N(12)			3.449(19)	
N(14)…N(13)#3			3.100(16)	
N(12)…N(13)#4			3.128(14)	

Tabelle 27 zeigt eine Aufstellung der Wasserstoffbrückenbindungen, sowie ihrer Längen und Winkel (D = Donor, A = Akzeptor). Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, z-1/2$; #2 $-x+1, -y+1, z+1/2$; #3 $x, y-1, z$; #4 $1/2-x, y-1/2, z-1/2$.

In Abbildung 71 schließlich ist eine Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-Ebene gezeigt, in der man sowohl die Pseudospiegelebenen parallel zur *a*-Achse als auch die Packung der Schichten, Stränge und der Henicosaphosphidanionen gut erkennen kann.



**Abbildung 71: Projektion der Elementarzelle von $[K(18C6)_2(NH_3)_2]_3(P_{21}) \cdot 8NH_3$ auf die ac -Ebene.
Kronenethermoleküle nur schematisch dargestellt. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70%
Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

3.2.24 ^{31}P -NMR-Spektrum von K_3P_{11} in flüssigem Ammoniak

Bisher scheint in der zugänglichen Literatur noch kein Phosphor-NMR-Spektrum des P_{11}^{3-} -Anions veröffentlicht zu sein, was an dem komplexen Aufspaltungsmuster und der damit problematischen Interpretation liegen könnte. Abbildung 72 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von K_3P_{11} bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssigem Ammoniak.

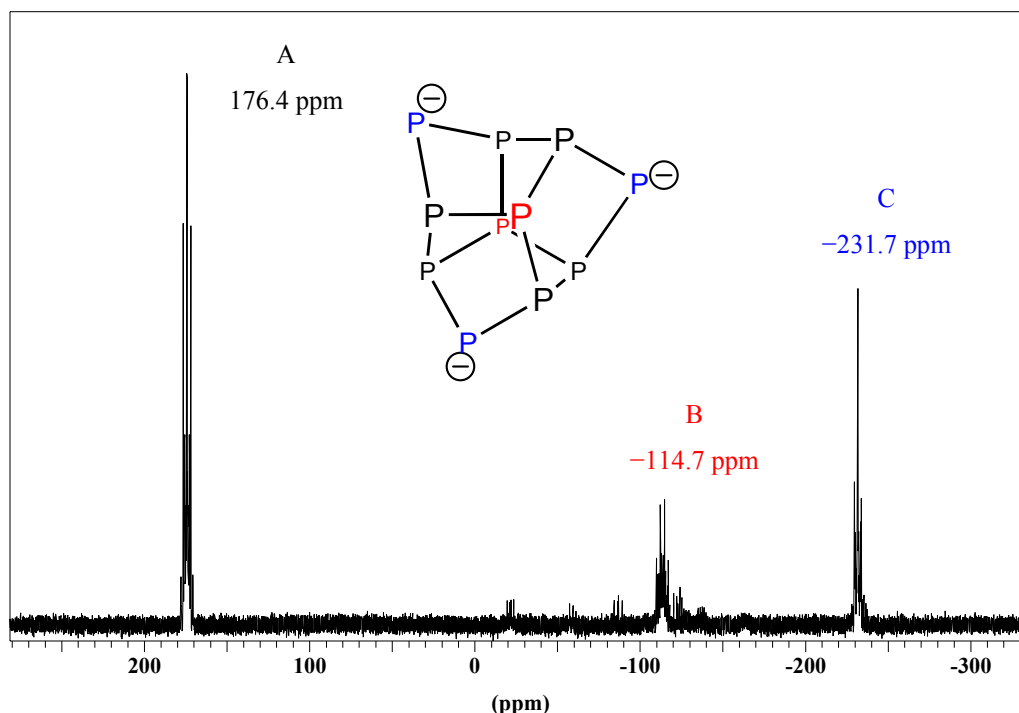


Abbildung 72 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von K_3P_{11} in flüssigem NH_3 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signalgruppen des P_{11}^{3-} -Anions sind mit A, B, C markiert. Bei den anderen Signalgruppen handelt es sich um P_7^{3-} und um ein oder mehrere andere, nicht identifizierbare Polyphosphide. Die Zuordnung der Signale ist farbig gekennzeichnet.

Eine Zuordnung der Signalgruppen ist aufgrund der Integration (nicht gezeigt) leicht möglich, und auch rein optisch ist das Verhältnis von 6:3:2 gut zu erkennen. Somit kann die Signalgruppe A den sechs dreibindigen P-Atomen (schwarz), Signalgruppe B den apikalen P-Atomen (rot) und Signalgruppe C den drei formal negativ geladenen P-Atomen zugeordnet werden. Da nur bis zu zehn Spins verarbeitet werden können ist eine Simulation des Spektrums mit WinDaisy leider nicht möglich. Im ^{31}P - ^{31}P -Cosy90-NMR-Spektrum sind lediglich Kopplungen benachbarter Kerne zu sehen, aber keine Kopplung vom apikalen zum formal negativ geladenen P-Atom.

3.2.25 Lösungsversuche von Polyphosphiden in flüssigem Ammoniak

Aus Obenstehendem ist ersichtlich, dass die inkongruente Solvation von Polyphosphiden einen interessanten Zugang zu anderen (Hydrogen)Polyphosphiden bietet. Es wurde daher versucht, neben den $M^I_4P_6$ - ($M^I = K, Rb, Cs$) und $M^I_4P_{21}I$ -Phasen ($M^I = K, Rb$) noch weitere, sich inkongruent in flüssigem Ammoniak lösende Festkörperverbindungen aufzufinden. In Tabelle 28 sind die bisher durchgeführten Versuche aufgelistet. Die Löslichkeit wurde rein optisch beurteilt und über mehrere Monate hinweg verfolgt. Zudem wurden Versuche mit Kronenethern und Kryptanden herangestellt, welche durch Herauslösen der Alkali- oder Erdalkalimetallkationen die Löslichkeiten der Phasen in flüssigem Ammoniak heraufsetzen sollten. Weiterhin wurden einige Polyphosphide mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur in einem Extraktor behandelt, um so eine verbesserte Löslichkeit zu erzielen.

Verbindung	in flüssigem Ammoniak	mit Kronenetherzusatz	mit Kryptandzusatz	im Extraktor
$CaP^{[151]}$	0	–	–	0
M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) ^[51;52;152]	+	+	+	+
$K_4P_{21}I^{[148]}$	+	–	–	–
„ $Li_2Eu_6P_{12}$ “	0	0	–	–
$M^{II}P_4$ ($M^{II} = Mg, Sr$) ^[153]	0	0	–	–

Tabelle 28 listet die durchgeführten Lösungsversuche auf. 0 bedeutet scheinbar nichtlöslich, + bedeutet löslich, – bedeutet nicht durchgeführt.

3.2.26 Diskussion

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass eine Vielzahl neuer sowie bereits bekannter Hydrogenpoly- und Polyphosphide durch verschiedenste Präparationsmethoden in flüssigem Ammoniak zugänglich sind. Im Folgenden wird kurz auf interessante Aspekte der einzelnen Teilbereiche eingegangen.

3.2.26.1 Über die Cyclohexaphosphide P_6^{4-}

Hier wurde NMR-spektroskopisch gezeigt, dass die Disproportionierungsreaktionen der Cyclohexaphosphide in flüssigem Ammoniak zu einer Vielzahl an Produkten führen. Dazu gehören das P_5^- , das P_4^{2-} , das P_7^{3-} und P_{11}^{3-} -Anion, sowie weitere noch nicht identifizierte (Hydrogen-)polyphosphide und fast immer das PH_2^- -Anion. Bisher konnten aus diesen Reaktionen das P_4^{2-} , das P_7^{3-} , das HP_7^{2-} und das $P_3H_3^{2-}$ -Anion in kristallinen Verbindungen abgefangen und röntgenographisch charakterisiert werden. Diese Befunde könnten also nahe legen, dass bei den Reaktionen der Cyclohexaphosphide in flüssigem Ammoniak immer Hydrogenpolyphosphide auftreten, und dass diese durch Redox- und Protonen-Übertragungsreaktionen in Polyphosphide überführt werden.

Durch Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte die kristallographische Punktlagensymmetrie $2/mmm$ der P_6^{4-} -Anionen in Rb_4P_6 und Cs_4P_6 ($Fmmm$) bestätigt werden. Man beobachtet zwei Hochfeldsignale, so dass eine Aromatizität des P_6^{4-} -Anions im Festkörper nicht gegeben ist. Bisher ist es noch nicht gelungen, das P_6^{4-} -Anion ^{31}P -NMR-spektroskopisch in Lösung zu beobachten oder in einem Solvatkristall zu stabilisieren, so dass die prinzipielle Stabilität des P_6^{4-} -Anions in flüssigem Ammoniak noch ungeklärt ist. Einen Lichtblick stellt hier jedoch die Isolierung eines As_6^{4-} -Anions in einem Ammoniakatkristall dar,^[154;155] so dass die Hoffnung besteht, dass dies auch mit dem P_6^{4-} -Anion möglich ist. Eine ausführliche Diskussion über mögliche Konformere und die chemische Bindung des P_6^{4-} -Anions wird im Theorieteil unter 4.8 gegeben.

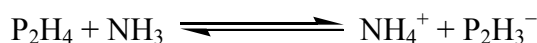
3.2.26.2 Über die Hydrogenpolyphosphide $P_3H_2^{3-}$, $P_3H_3^{2-}$, HP_7^{2-} und HP_{11}^{2-}

Weiterhin wurde eine Reihe von Hydrogenpolyphosphiden synthetisiert, von denen lediglich das HP_{11}^{2-} -Anion über den rationalsten Ansatz, die Protonierung der korrespondierenden Base P_{11}^{3-} , entstanden ist. Vergleicht man die Bindungslängen und

–winkel dieses HP_{11}^{2-} -Anions mit denen der Verbindungen $(\text{NBnMe}_3)_2\text{HP}_{11}$ und $(\text{PBnPh}_3)_2\text{HP}_{11}$,^[93] so stimmen die Bindungswinkel sehr gut überein, die beobachteten Bindungslängen des HP_{11}^{2-} -Anions jedoch sind generell um bis zu 0.02 Å länger als in den beiden Vergleichsspezies, was an der nicht durchgeführten Librationskorrektur liegt.

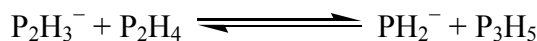
Das hier berichtete HP_7^{2-} -Anion kann nicht mit dem einzigen charakterisierten HP_7^{2-} -Anion im $(\text{PPh}_4)_2\text{HP}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ verglichen werden,^[95] da das HP_7^{2-} -Anion hier stark fehlgeordnet ist und die Protonen nicht lokalisiert werden konnten. Dass es sich aber tatsächlich um ein HP_7^{2-} -Anion handeln muss, ergibt sich durch die Bedingung der Ladungsneutralität.

Die Darstellung des $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$ -Anions aus Diphosphan(4) kann über einen adaptierten, möglichen Abbauweg des Diphosphan(4) veranschaulicht werden:^[17] Beobachtungen haben gezeigt, dass die Reaktion zwischen Diphosphan(4) und flüssigem Ammoniak an der Phasengrenze abläuft, man kann die Phasengrenze zwischen dem spezifisch schwereren Diphosphan(4) und dem spezifisch leichteren Ammoniak deutlich erkennen. Man beobachtet dort das Entstehen von Gasblasen und es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um PH_3 handelt. Es könnte also sein, dass Ammoniak das Diphosphan(4) deprotoniert,

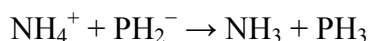


wobei Ammoniak als Lösungsmittel zur Vereinfachung der Gleichungen weggelassen wird.

Das Trihydrogendiphosphidanion kann nun seinerseits ein weiteres Molekül Diphosphan(4) nucleophil angreifen, wodurch ein Molekül Dihydrogenphosphid freigesetzt werden würde:



Diese Reaktionsfolge würde von der unter diesen Bedingungen quasi irreversiblen Reaktion



getrieben, wobei das PH_3 als beobachtetes Gas entweicht.

Der Mechanismus erscheint plausibel, da zu Beginn der Reaktion viel P_2H_3^- erzeugt wird, welches von ausreichend P_2H_4 für die Weiterreaktion umgeben ist. Somit wäre man beim P_3H_5 angelangt, welches dann je nach Milieu zum $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ - oder zum $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$ -Anion deprotoniert werden würde. Weitere Reaktionsprodukte, vor allem die

Weiterreaktion des P_3H_5 zu höheren Polyphosphanen oder Hydrogenpolyphosphiden können natürlich nicht ausgeschlossen werden, zumal im NMR-Spektrum der Ammoniak-Diphosphan(4)-Reaktion ausschließlich höhere Hydrogenpolyphosphide beobachtet wurden.^[45] Ein experimenteller Befund der diese Sichtweise stützt ist das Vorliegen von PH_2^- , welches in ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen sehr häufig beobachtet wurde.

3.2.26.3 Über das Cyclotetraphosphidanion P_4^{2-}

Das P_4^{2-} -Anion konnte mit röntgenographischen und NMR-spektroskopischen Methoden in mehreren Verbindungen und verschiedenen Umgebungen nachgewiesen werden. So ist seine Existenz nun auch außerhalb von $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$, wo es von acht symmetrieäquivalenten Cäsiumionen koordiniert wird, in den Tripeldeckerverbindungen $(K@18C6)_2P_4 \cdot 2NH_3$ und $(Rb@18C6)_2(P_4)_{0.85}(As_4)_{0.15} \cdot 3NH_3$ bewiesen, wo es als neutrale M_2P_4 -Einheit vorliegt. Somit ist das P_4^{2-} -Anion in der Gasphase,^[156] in Lösung und in verschiedenen Festkörpern charakterisiert worden,^[2-4;113;114] allein die Charakterisierung einer binären, das P_4^{2-} -Anion enthaltenden Verbindung fehlt noch.

Das P_4^{2-} -Anion kann ausgehend von P_2H_4 auf einem ähnlichen Weg entstehen, wie er unter 3.2.26.2 beschrieben ist. Eventuell erfolgt, sobald ein Pentaphosphan(7) vorliegt, ein Ringschluss zum P_4H_4 mit PH_3 als Abgangsgruppe. Das Cyclotetraphosphan(4) muss dann formal zum Cyclotetraphosphan(2) reduziert (Elektronegativitäten nach Allred & Rochow: $H = 2.2$, $P = 2.1$) und zum P_4^{2-} deprotoniert werden. Als Reduktionsmittel kann Disphosphan(4) dienen, welches zum PH_3 oxidiert wird.

Interessant ist auch die thermische Stabilität des P_4^{2-} -Anions in Lösungen in flüssigem Ammoniak, die bis mindestens $+50\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben ist und seine Disproportionierung zum Cs_4P_6 bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Um die Reproduzierbarkeit letzterer Reaktion zu überprüfen, ist eine absolut phasenreine Probe von $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ nötig, damit das Vorhandensein anderer Phosphorquellen völlig ausgeschlossen werden kann. Zudem muss die umgekehrte Konproportionierung erforscht werden.

3.2.26.4 Über das P_{21}^{3-} -Anion

Den rationalen Zugang zum P_{21}^{3-} -Anion stellt sicherlich die in dieser Arbeit beschrittene, inkongruente Solvation von $K_4P_{21}I$ unter reduzierenden Bedingungen dar. Die Baudlerschen Synthesen verwendeten weißen Phosphor und Alkalimetall in THF, es konnten aber keine Einkristalle des P_{21}^{3-} -Anions erhalten werden.^[68;73] Die von Schneringsche Darstellung verwendet $Li_3P_7(DME)_3$, 12-Krone-4 und $(CHT)Cr(CO)_3$ in THF, aus der das P_{21}^{3-} -Anion in der Verbindung $[Li(12C4)_2]_3P_{21}(THF)_2$ kristallin erhalten wurde.^[150]

Zudem ist es möglich, das P_{21}^{3-} -Anion aus dem gelben Zersetzungsprodukt des Diphosphan(4) zu erhalten, wobei dieser Zugang als höchst problematisch angesehen werden muss, da das Edukt völlig unzureichend charakterisiert ist und somit kein stöchiometrisches Arbeiten möglich ist.

3.3 *Hydro-closo-borate in flüssigem Ammoniak*

3.3.1 Einführung

Hydroborate leiten sich von bekannten und zum Teil unbekannten Boranen B_mH_{m+n} durch ein- oder mehrfache Deprotonierung ab, wobei die farblosen bis gelben Hydro-*closo*-borate $[B_mH_m]^{2-}$ ($m = 6-12$) aufgrund ihrer herausragenden Stabilität und dreidimensionalen Aromatizität am interessantesten sind.^[17;157] Sie können unter anderem mit Alkalimetallkationen unter geeigneten Bedingungen solvatrei kristallisiert werden.^[17]

An solvatreien Hydro-*closo*-boraten waren bisher lediglich $M_2[B_6H_6]$ ($M = K, Cs$), $Rb_2[B_9H_9]$, $M_2[B_{12}H_{12}]$, ($M = K, Rb, Cs$) röntgenographisch charakterisiert worden,^[158-162] vor kurzem konnten auch $Na_2[B_{10}H_{10}]$, $K_2[B_{10}H_{10}]$ und $Rb_2[B_{10}H_{10}]$ kristallin erhalten, sowie deren Strukturen voraussetzungsfrei aus Pulverdaten gelöst und verfeinert werden.^[163;164]

Von solvathaltigen Alkalimetallhydroboraten wie $K_2[B_{10}H_{10}] \cdot H_2O$ und $Na_2[B_{12}H_{12}] \cdot 4H_2O$ oder Hydroboraten mit organischen Gegenionen hingegen sind wesentlich mehr Kristallstrukturen bekannt, als Beispiele mögen $(HNEt_3)_2[B_{10}H_{10}]$, $(NMe_4)_2[B_{12}H_{12}]$, $(NMe_4)_2[B_{12}H_{12}] \cdot CH_3CN$, genügen.^[165-168]

Flüssiges Ammoniak wurde bisher noch nicht als Lösungsmittel für Alkalimetallhydroborate oder Hydroborate mit organischen Gegenionen verwendet, obwohl deren Löslichkeit zu erwarten ist. Folglich sind keine Ammoniakate von substituierten oder unsubstituierten Hydroboraten bekannt. Als Ziele der Hydroboratchemie in flüssigem Ammoniak bieten sich zusätzlich zu $M_2[B_mH_m] \cdot xNH_3$ -Verbindungen die Darstellung gemischtkationischer (v.i.) und/oder gemischtanionischer Systeme, sowie eine Synthese von *conjuncto*-Boraten an, welche gegebenenfalls durch Einsatz großer, schwach koordinierender Kationen wie zum Beispiel dem Tetraphenylphosphoniumion PPh_4^+ oder von Kronenethern komplexierten Alkalimetallkationen stabilisiert werden können.^[169;170]

Eine Protonierung von Hydro-*closo*-boratdianionen wie $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ oder $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ zu Hydro-*closo*-boratmonoanionen wie $[B_{10}H_{11}]^-$ beziehungsweise $[B_{12}H_{13}]^-$ und deren Isolierung und röntgenographische Charakterisierung als Ammoniakat liegen im Bereich des Möglichen. Als Säuren können Ionenaustauscher, protonierte Ylene oder Salze des Tribromidions eingesetzt werden. Weiterhin könnten sich diese

Ammoniakate als geeignete Vorläufer zur Darstellung kristalliner, solvensfreier Phasen herausstellen.

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von Tetra- μ -ammin-bis(diamminrubidium)-dodecahydro-*closo*-dodecaborat,



In ein ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 572 mg destilliertes Rubidium (6.69 mmol, 5eq) gefüllt. Hierzu wurden 839 mg getrocknetes Bis(tetrabutylammonium)dodecahydro-*closo*-dodecaborat $(\text{NBu}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (1.34 mmol, 1eq) im Handschuhkasten zugegeben und anschließend etwa 20 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert. Eine Reaktion ließ sich hierbei nicht beobachten. Nach einigen Tagen Lagerung bei -38°C schlug die blaue Farbe der Lösung ins Gelbliche um, worauf nach weiteren drei Wochen Kristalle in Form farbloser Tafeln isoliert und einer Tieftemperatur-Einkristallröntgenstrukturanalyse unterworfen werden konnten. Der Kristall war im Öl nicht gut zu erkennen, so dass keine Aussage bezüglich seiner Größe getroffen werden kann.

3.3.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 29 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_{36}\text{B}_{12}\text{N}_8\text{Rb}_2$	$\rho_c [\text{Mg}/\text{m}^3]$	1,381
Formelmasse $[\text{g}/\text{mol}]$	449,03	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0,71073
Raumgruppe	$Pn\bar{m}$	Detektorabstand $[\text{mm}]$	60,0
$a [\text{\AA}]$	14,4166(6)	ω - Inkrement	$0,3^\circ$
$b [\text{\AA}]$	7,8221(3)	$T [\text{K}]$	123
$c [\text{\AA}]$	9,5792(4)	$F(000)$	452
$V [\text{\AA}^3]$	1080,23(8)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	4,528
Z	2	θ - Bereich	2,55 bis $32,50^\circ$
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	27899	θ_{max}	$32,50^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	2053	h	-21 bis 21
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1520	k	-11 bis 11
R_{int}	0,0632	l	-14 bis 14
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0,0231P)^2 + 0,0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0307	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0448	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,000
S	0,953	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0,672
Zahl der unabhängigen Reflexe	2053	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	-0,286
Parameter / Restraints	97 / 0		

Tabelle 29: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$

Der Kristall wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer gemessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine orthorhombische Zelle mit den in Tabelle 29 angegebenen Zellparametern. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des Datensatzes mit SAINT erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur nach dem Multiscanverfahren in der Laue-Klasse *mmm* mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare zusammengefasst wurden. Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppe *Pnnm* ergab.

Die Struktur konnte in dieser Raumgruppe mit SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 zunächst mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden.^[28;29] Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben worden waren, konnten alle Wasserstoffatome über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft.

3.3.2.2 Strukturbeschreibung

Strukturelle Untereinheiten sind ein über Ammoniak verbrückter zweikerniger Rubidiumamminkomplex und das bekannte, annähernd ikosaedrische Dodecahydro-*closa*-doedecaborat-Dianion. Letzteres wird durch zwei speziell (Wyckoff-Symbol 4g) und zwei allgemein gelegene Boratome (Wyckoff-Symbol 8h) generiert. Selbiges gilt für die daran gebundenen H-Atome. Die B–B- und B–H-Bindungslängen liegen in dem für das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion üblichen Bereich von etwa 1.78 beziehungsweise 1.1 Å und können Tabelle 30 entnommen werden. Das Boratanion wird von vier symmetrieäquivalenten Rubidiumionen über die Wasserstoffatome H(2), H(3), H(4) und deren Symmetrieäquivalente koordiniert (Abbildung 73), die Rb–H-Abstände betragen etwa 3.17, 3.06 und 3.19 Å.

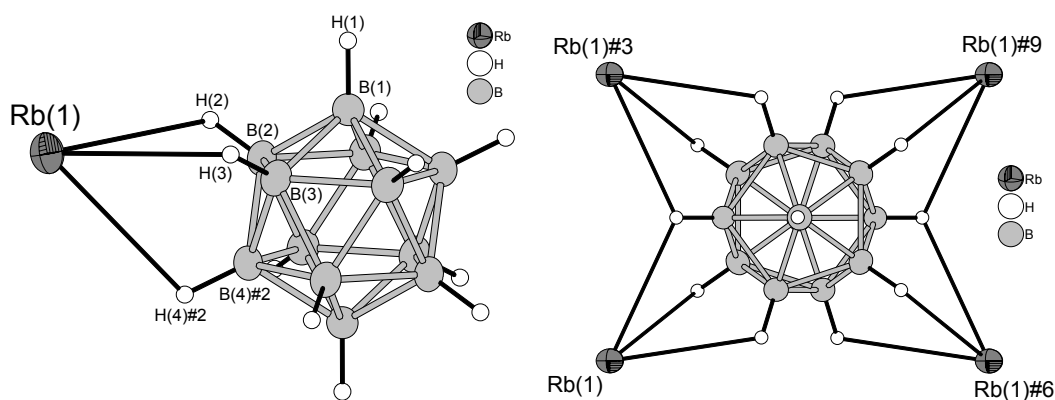


Abbildung 73: Koordinationssphäre des Dodecahydro-closo-dodecaborat-Dianions in $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x, -y, z$; #3 $-x, -y, -z+1$; #6 $x, y+1, z$; #9 $-x, -y+1, -z+1$.

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]	Atompaar	Abstand[Å]
B(1)–B(2)	1.784(2)	B(1)–H(1)	1.10(1)	Rb(1)–H(2)	3.167(6)
B(1)–B(3)	1.781(2)	B(2)–H(2)	1.07(1)	Rb(1)–H(3)	3.06(1)
B(2)–B(3)	1.782 (2)	B(3)–H(3)	1.11 (1)	Rb(1)–H(4)	3.19(1)
B(2)–B(4)#2	1.784(2)	B(4)–H(4)	1.11(1)		
B(3)–B(4)#2	1.784(2)				

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen zu Abbildung 73. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x, -y, z$.

Das Rubidiumion $\text{Rb}(1)$ koordiniert η^3 -artig an den Boratkäfig und wird weiterhin von sechs zum Teil symmetrieäquivalenten Molekülen Ammoniak umgeben, so dass sich eine formale Koordinationszahl von neun ergibt (Abbildung 74).

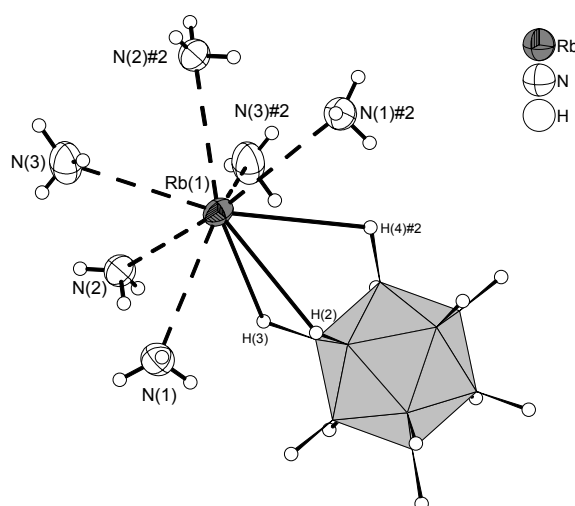


Abbildung 74: Koordinationssphäre des Rubidiumions in $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Polyederdarstellung der Boratome im Hydroboratkäfig. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $-x, -y, z$.

Zudem verbrücken die Stickstoffatome N(2), N(2)#2, N(3) und N(3)#2 der entsprechenden Ammoniakmoleküle μ_2 -artig das Rubidiumion Rb(1) mit seinem symmetrieäquivalenten Rb(1)#1. Das an N(2) gebundene Wasserstoffatom H(2B) bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu N(1) aus, die Bindungslänge beträgt circa 2.45 Å, der N–H \cdots N-Winkel liegt in etwa bei 155°.

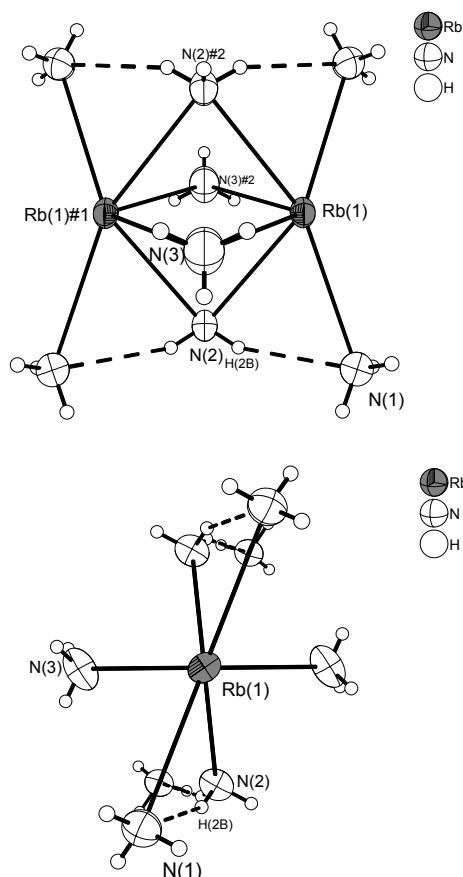


Abbildung 75: Perspektivische Darstellungen der μ_2 -artigen Verknüpfung der Rubidiumionen Rb(1) und Rb(1)#1 über die Stickstoffatome N(2) und N(3) der Ammoniakmoleküle in $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$. Frakturierte Bindungen zeigen die N(2)–H(2B) \cdots N(1)-Wasserstoffbrückenbindungen. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x, -y, z$.

Atompaar	Abstand[Å]	Atompaar	Abstand[Å]
Rb(1)–N(1)	3.176(1)	Rb(1)–H(2)	3.167(6)
Rb(1)–N(2)	3.132 (1)	Rb(1)–H(3)	3.06 (1)
Rb(1)–N(3)	3.230 (1)	Rb(1)–H(4)	3.19 (1)
N(1)–H(1A)	0.85(2)	N(2)–H(2A)	0.84(3)
N(1)–H(1B)	0.84 (2)	N(2)–H(2B)	0.83 (1)
N(1)–H(1C)	0.84(2)	N(3)–H(3A)	0.75(3)
		N(3)–H(3B)	0.91(2)

Tabelle 31: Ausgewählte Atomabstände zu Abbildung 74 und Abbildung 75.

Die Anordnung der Hydroborat-Käfige sowie der $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Einheiten entsprechen formal zwei ineinander gestellten, innenzentrierten Gittern. Durch die Verknüpfung beider Einheiten bilden sich Schichten parallel zur bc -Ebene aus (Abbildung 76). Diese Schichten werden lediglich über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten (Abbildung 77), es treten keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten auf.

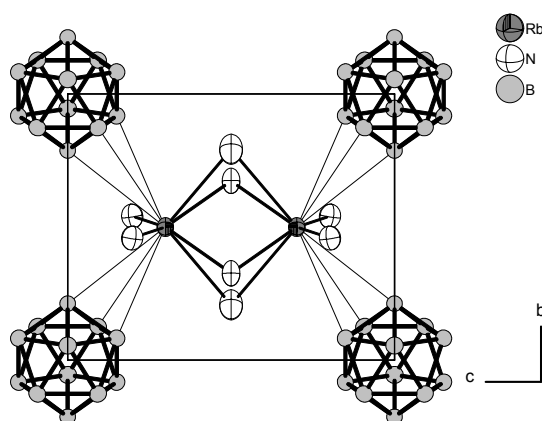


Abbildung 76: Strukturausschnitt mit Blick auf die bc -Ebene. Gezeigt ist das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ - $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Netzwerk in $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

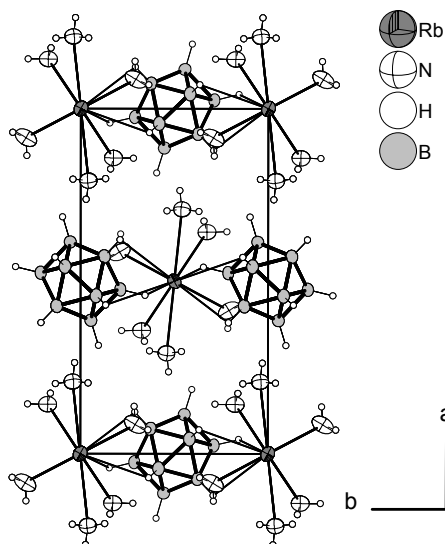


Abbildung 77: Projektion auf die ab -Ebene von $\text{Rb}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist die Stapelung der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ - $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Schichten entlang der a -Achse.

3.3.3 Darstellung und Charakterisierung von Cäsium-hexamminnatrium-decahydro-*closo*-decaborat-Ammoniak(1/1)



In ein ausgeheiztes Schlenkrohr wurden 991 mg destilliertes Cäsium (7.45 mmol, 1 eq) vorgelegt. Dazu wurden im Handschuhkasten 1.22 g $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (7.45 mmol, 1 eq) gegeben und an der Ammoniakanlage etwa 20 mL getrocknetes Ammoniak aufkondensiert. Nach fünfwöchiger Lagerung bei -38°C konnten Kristalle in Form farbloser, quadratischer Plättchen isoliert und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Über die Größe des Kristalles konnte keine Aussage gewonnen werden.

3.3.3.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 32 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{N}_7\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{CsNa}$	ρ_c [Mg/m ³]	1,370
Formelmasse [g/mol]	393,30	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	triklin	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	$P-1$	Detektorabstand [mm]	60,0
a [Å]	8.4787(7)	ω - Inkrement	0.3°
b [Å]	13.272(1)	T [K]	123
c [Å]	17.139(2)	$F(000)$	784
α [°]	88.564(1)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,954
β [°]	89.773(1)	θ - Bereich	1.19 bis 28.03
γ [°]	81.630(1)	Z	4
V [Å ³]	1907.5(3)		
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	23096	θ_{max}	28,03
Zahl der unabhängigen Reflexe	8691	h	-11 bis 11
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6795	k	-17 bis 17
R_{int}	0,0504	l	-22 bis 22
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0385P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0582	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0936	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,000
S	1,017	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ ⁻³]	2,153
Zahl der unabhängigen Reflexe	8691	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	-0.715
Parameter / Restraints	442 / 0		

Tabelle 32: Kristallographische Daten von $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$

Der Kristall wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer gemessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine triklin Zelle mit oben angegebenen Zellparametern. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des

Datensatzes mit SAINT erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur nach dem Multiscanverfahren in der Laue-Klasse $\bar{1}$ mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare zusammengefasst wurden. Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppe $P\bar{1}$ ergab. Die Struktur konnte in dieser Raumgruppe mit SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 zunächst mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert werden.^[28;29] Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben waren, konnten alle Wasserstoffatome am Decahydro-*closo*-decaboratdianion und an den nichtkoordinierenden Ammoniakmolekülen über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden, die Wasserstoffatome der an das Natriumion koordinierenden Ammoniakmoleküle wurden mittels eines Reitermodells positioniert. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft. Die hohe Restelektronendichte befindet sich in unmittelbarer Nähe zum Cäsiumion.

3.3.3.2 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle liegen zwei Cäsium-, zwei Natrium- und zwei Decahydro-*closo*-decaborat-Ionen, sowie 14 Moleküle Ammoniak vor, wobei alle Atome allgemein liegen (*2i*-Lage). Somit ist es nun erstmals gelungen ist, ein solvenshaltiges, gemischtkationisches Hydroborat röntgenographisch zu charakterisieren.

Die beiden Decahydro-*closo*-Decaborat-Dianionen – zweifach überdachte, annähernd quadratische Antiprismen – sind in Abbildung 78 gezeigt. Die B–B-Bindungslängen betragen, von den apikalen Boratomen ausgehend etwa 1.70 Å, und sind somit um etwa 0.12 Å kürzer als die Bor–Bor-Bindungen des annähernd quadratischen Antiprismas. Die Wasserstoff–Bor-Bindungslängen betragen circa 1.1 Å. Ausgewählte Bindungswinkel und –längen können Tabelle 33 entnommen werden. Die B–B–B-Bindungswinkel der Quadrate der Antiprismen betragen innerhalb der Standardabweichungen 90°, die Winkel der Dreiecksflächen der Antiprismen liegen zwischen 59 und 61°. Die apikalen Boratome B(1), B(2), B(11) und B(12) liegen jeweils etwa 1.09 Å über einer Ausgleichsebene durch die daran gebundenen Boratome

eines Quadrates, wobei die beiden zum selben Molekül gehörenden Ausgleichsebenen maximal um 0.0033 Å von der Parallelität abweichen.

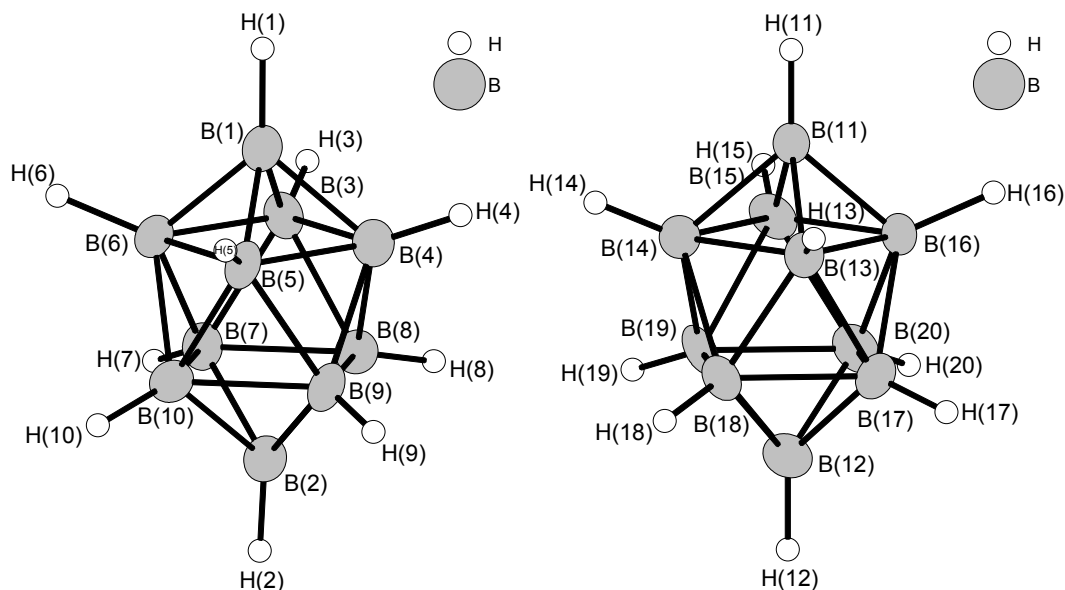


Abbildung 78: Gezeigt sind die beiden Decahydro-*closo*-decaborat-Dianionen in $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
B(1)–B(3)	1.712(7)	B(5)–B(10)	1.808(7)	B(11)–B(13)	1.689(7)	B(15)–B(20)	1.820(7)
B(1)–B(4)	1.691(7)	B(6)–B(7)	1.804(7)	B(11)–B(14)	1.698(6)	B(16)–B(17)	1.816(7)
B(1)–B(5)	1.685(7)	B(6)–B(10)	1.804(7)	B(11)–B(15)	1.714(7)	B(16)–B(20)	1.798(7)
B(1)–B(6)	1.690(7)	B(7)–B(8)	1.820(6)	B(11)–B(16)	1.684(7)	B(17)–B(18)	1.810(7)
B(2)–B(7)	1.691(7)	B(7)–B(10)	1.832(7)	B(12)–B(17)	1.691(7)	B(17)–B(20)	1.824(7)
B(2)–B(8)	1.693(7)	B(8)–B(9)	1.831(7)	B(12)–B(18)	1.691(7)	B(18)–B(19)	1.838(7)
B(2)–B(9)	1.699(7)	B(9)–B(10)	1.826(6)	B(12)–B(19)	1.702(7)	B(19)–B(20)	1.825(7)
B(2)–B(10)	1.704(7)	B(1)–H(1)	1.17(4)	B(12)–B(20)	1.689(7)	B(11)–H(11)	1.11(4)
B(3)–B(4)	1.841(7)	B(2)–H(2)	1.09(4)	B(13)–B(14)	1.827(7)	B(12)–H(12)	1.11(4)
B(3)–B(6)	1.824(6)	B(3)–H(3)	1.07(4)	B(13)–B(16)	1.826(7)	B(13)–H(13)	1.06(4)
B(3)–B(7)	1.797(7)	B(4)–H(4)	1.08(4)	B(13)–B(17)	1.805(7)	B(14)–H(14)	1.08(4)
B(3)–B(8)	1.810(7)	B(5)–H(5)	1.04(4)	B(13)–B(18)	1.807(6)	B(15)–H(15)	1.10(4)
B(4)–B(5)	1.826(7)	B(6)–H(6)	1.21(4)	B(14)–B(15)	1.825(7)	B(16)–H(16)	1.21(4)
B(4)–B(8)	1.810(7)	B(7)–H(7)	1.02(4)	B(14)–B(18)	1.813(7)	B(17)–H(17)	1.05(4)
B(4)–B(9)	1.824(7)	B(8)–H(8)	1.11(4)	B(14)–B(19)	1.813(7)	B(18)–H(18)	1.15(4)
B(5)–B(6)	1.831(7)	B(9)–H(9)	1.07(4)	B(15)–B(16)	1.848(7)	B(19)–H(19)	1.06(4)
B(5)–B(9)	1.798(7)	B(10)–H(10)	1.10(4)	B(15)–B(19)	1.792(6)	B(20)–H(20)	1.07(4)
Bindungswinkel	Winkel [°]	Bindungswinkel	Winkel [°]	Bindungswinkel	Winkel [°]	Bindungswinkel	Winkel [°]
B(5)–B(1)–B(4)	65.5(3)	B(6)–B(10)–B(5)	60.9(3)	B(16)–B(11)–B(13)	65.5(3)	B(13)–B(18)–B(14)	60.6(3)
B(9)–B(2)–B(10)	64.9(3)	B(4)–B(5)–B(6)	89.9(3)	B(17)–B(12)–B(18)	64.7(3)	B(16)–B(13)–B(14)	89.8(3)
B(9)–B(5)–B(10)	60.9(3)	B(9)–B(10)–B(7)	89.8(3)	B(17)–B(13)–B(18)	60.2(3)	B(17)–B(18)–B(19)	90.3(3)

Tabelle 33: Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel zu Abbildung 78.

Die Koordinationssphäre der beiden Borate ist in Abbildung 79 gezeigt. Die Cs–H-Abstände variieren zwischen 3.0 und 3.3 Å. In beiden Boraten liegen sowohl je eine η^3 -artige als auch drei η^2 -artige Koordinationen vor – sofern man hierbei von Koordination sprechen mag.

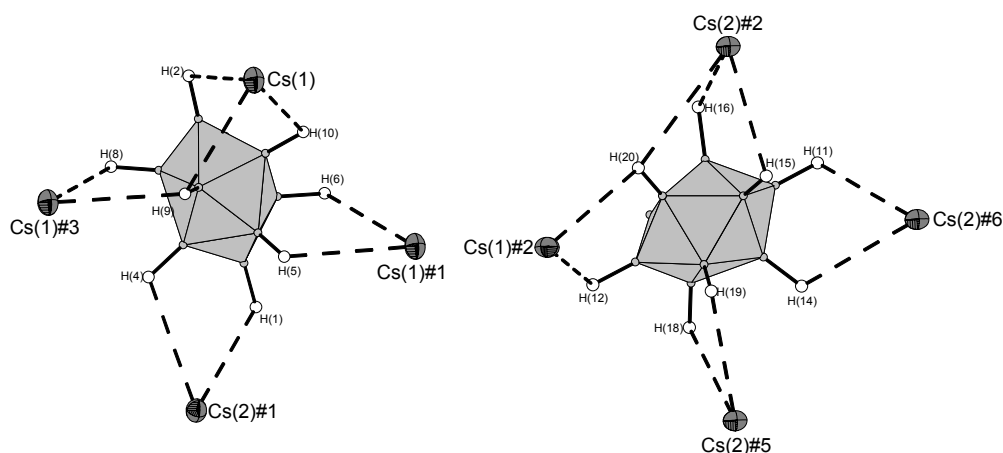


Abbildung 79: Koordinationssphären der beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Ionen in $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Polyederdarstellung des Borkäfigs. Nur H-Atome bis 3.5 Å Abstand zu den Cäsiumionen eingezeichnet.

**Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z$;
#2 $-x+2, -y+1, -z+1$; #3 $-x+2, -y+1, -z$; #5 $-x+1, -y+1, -z+1$; #6 $x+1, y, z$.**

Betrachtet man die Koordinationssphäre der beiden Cäsiumionen, so erkennt man, dass beide lediglich an andere Borkäfige „koordinieren“ (Abbildung 80), die Cäsium–Wasserstoff-Abstände finden sich in Tabelle 34 und liegen überwiegend um 3.1 Å.

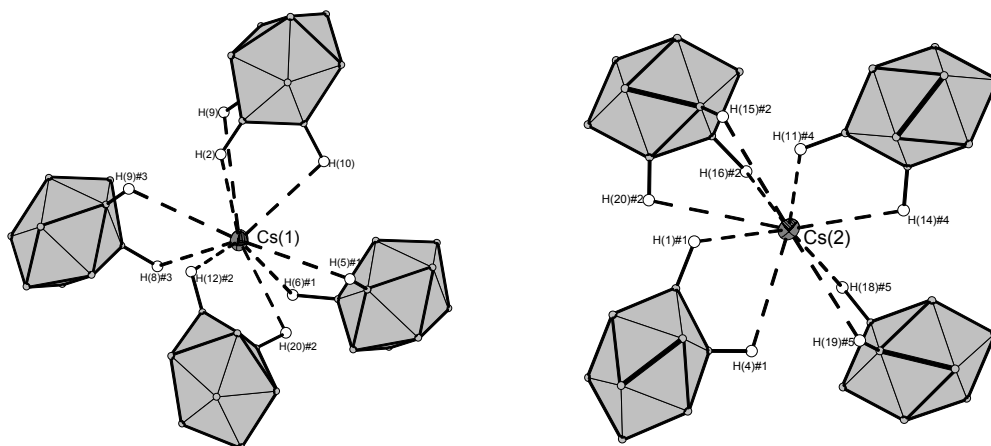


Abbildung 80: „Koordinationssphäre“ der Cäsiumionen in $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Polyederdarstellung der Borkäfige. Nur H-Atome bis zu 3.5 Å Abstand zu den Cäsiumionen eingezeichnet.

**Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, -z$;
#2 $-x+2, -y+1, -z+1$; #3 $-x+2, -y+1, -z$; #4 $x-1, y, z$; #5 $-x+1, -y+1, -z+1$.**

Atompaar	Abstand[Å]	Atompaar	Abstand[Å]
Cs(1)–H(2)	3.10(4)	Cs(2)–H(1)#1	3.08(4)
Cs(1)–H(5)#1	3.00(4)	Cs(2)–H(4)#1	3.20(4)
Cs(1)–H(6)#1	3.31(4)	Cs(2)–H(11)#4	3.00(4)
Cs(1)–H(8)#3	3.30(4)	Cs(2)–H(14)#4	3.11(4)
Cs(1)–H(9)	3.33(4)	Cs(2)–H(15)#2	3.05(4)
Cs(1)–H(9)#3	3.10(4)	Cs(2)–H(16)#2	3.15(4)
Cs(1)–H(10)	3.10(4)	Cs(2)–H(18)#5	3.33(4)
Cs(1)–H(12)#2	3.09(4)	Cs(2)–H(19)#5	3.08(4)
Cs(1)–H(20)#2	3.31(4)	Cs(2)–H(20)#2	3.44(4)

Tabelle 34: Cäsium–Wasserstoff-Abstände zu Abbildung 80.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Natriumionen werden oktaederähnlich von je sechs Ammoniakmolekülen koordiniert (Abbildung 81), ausgewählte Bindungslängen können Tabelle 35 entnommen werden.

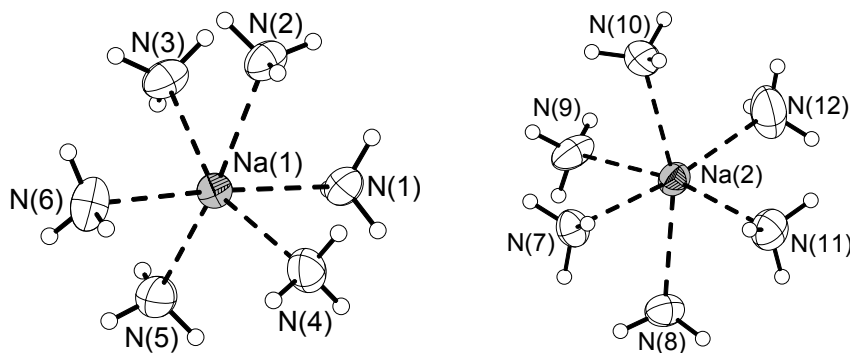


Abbildung 81: Koordinationssphären der Natriumionen in Cs[Na(NH₃)₆][B₁₀H₁₀] · NH₃.

Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindung	Länge[Å]	Bindung	Länge[Å]
Na(1)–N(1)	2.498(4)	Na(2)–N(7)	2.529(4)
Na(1)–N(2)	2.504(4)	Na(2)–N(8)	2.557(4)
Na(1)–N(3)	2.592(4)	Na(2)–N(9)	2.519(4)
Na(1)–N(4)	2.544(4)	Na(2)–N(10)	2.544(4)
Na(1)–N(5)	2.523(4)	Na(2)–N(11)	2.532(4)
Na(1)–N(6)	2.511(4)	Na(2)–N(12)	2.490(5)

Tabelle 35: Bindungslängen zu Abbildung 81.

Die beiden nichtkoordinierenden Moleküle Ammoniak N(13) und N(14) bilden N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen zu an Natriumionen koordinierenden Ammoniakmolekülen aus.

Hierdurch resultiert ein zwölfgliedriger Ring aus zwei kristallographisch äquivalenten Hexamminnatrium(1)-Komplexen als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und zwei ebenso äquivalenten N(13)-Atomen als

Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren (Abbildung 82), so dass die Atome $\cdots[\cdot\text{N}(13)\cdots\text{H}(4\text{B})-\text{N}(4)-\text{Na}(1)-\text{N}(6)-\text{H}(6\text{B})\cdot]\cdots$ eine Ringhälfte darstellen. Zu den Akzeptoratomen N(13) geht jeweils noch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung von den H(10A)-Atomen je eines Hexamminnatrium(2)-Komplexes aus. Als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor bindet N(14) an H(12C) des Hexamminnatrium(2)-Komplexes. Die zugehörigen Wasserstoffbrückenbindungs-längen, -winkel und Donor–Akzeptor-Abstände finden sich in Tabelle 36.

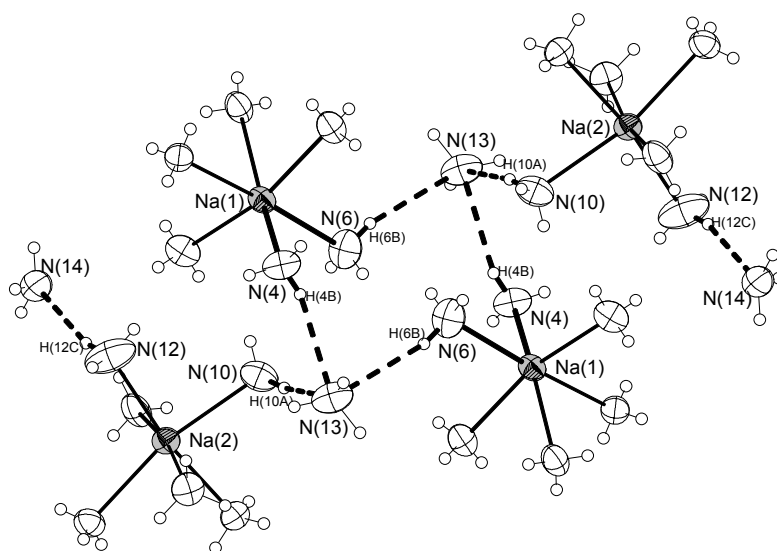


Abbildung 82: Der Strukturausschnitt zeigt das durch N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen entstehende Fragment in Cs[Na(NH₃)₆][B₁₀H₁₀] · NH₃. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht wurde auf die Angabe der Symmetrieoperationen verzichtet.

Wasserstoffbrücke	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	D–H \cdots A [°]
N(4)–H(4B) \cdots N(13)	2.53	3.272	139
N(6)–H(6B) \cdots N(13)	2.58	3.459	163
N(10)–H(10A) \cdots N(13)	2.55	3.393	154
N(12)–H(12C) \cdots N(14)	2.45	3.338	165

Tabelle 36: Wasserstoffbrückenbindungs-längen und -winkel zu Abbildung 82. A: Akzeptor, D: Donor.

Dieses Wasserstoffbrückenbindungssystem und die oben beschriebenen Cäsium-Borat-Einheiten bilden für sich $\infty [\text{Na}_2(\text{NH}_3)_{14}]^{2+}$ - und $\infty [\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2]^{2-}$ -Schichten in der *ac*-Ebene aus (Abbildung 83).

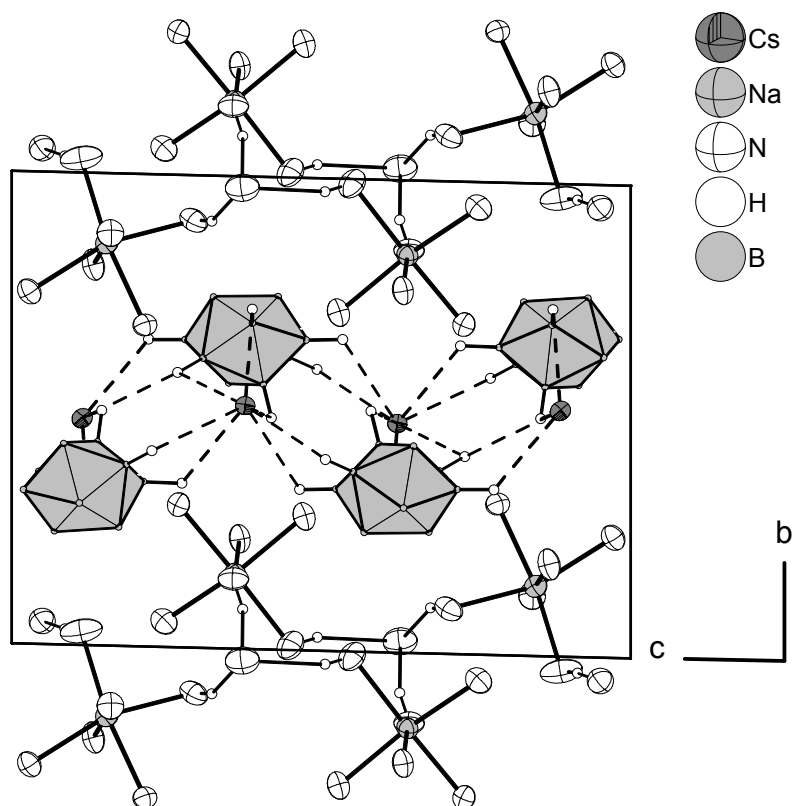


Abbildung 83: Projektion der Schichtstruktur von $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$ auf die *bc*-Ebene. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden H-Atome, welche nicht an Wasserstoffbrücken oder an der „Koordinationssphäre“ der Cäsiumionen beteiligt sind, nicht eingezeichnet. Polyederdarstellung der Boratome der Hydroboratanionen.

3.3.4 Darstellung und Charakterisierung von Dicäsium-dodecahydro-*closo*-dodecaborat-Ammoniak(1/6) $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 291 mg destilliertes Cäsium (2.2 mmol, 5eq) vorgelegt, im Handschuhkasten wurden dann 274 mg $(\text{NBu}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (0.44 mmol, 1eq) zugegeben. Anschließend wurden etwa 20 mL trockenes Ammoniak bei -78°C aufkondensiert. Bereits nach fünftägiger Lagerung konnten aus der noch blauen Suspension farblose, plättchenförmige Kristalle isoliert werden. Von diesen wurde ein Individuum ausgewählt und einer Tieftemperaturröntgenstrukturanalyse unterworfen.

3.3.4.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 37 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_{30}\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{N}_6$	ρ_c [Mg/m ³]	1,715
Formelmasse [g/mol]	509.84	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Detektorabstand [mm]	60,0
<i>a</i> [Å]	7.7569(8)	ω - Inkrement	0,3°
<i>b</i> [Å]	14.087(1)	<i>T</i> [K]	123
<i>c</i> [Å]	18.075(2)	<i>F</i> (000)	968
<i>V</i> [Å ³]	1975.0(3)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	3,681
<i>Z</i>	4	θ - Bereich	2.25 bis 28.12
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	22433	θ_{max}	28,12
Zahl der unabhängigen Reflexe	2386	<i>h</i>	−10 bis 10
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1792	<i>k</i>	−18 bis 18
<i>R</i> _{int}	0,0465	<i>l</i>	−23 bis 23
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0140P)^2 + 0.0000P)$	
<i>R</i> (<i>F</i>) (alle Daten)	0,0279	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
<i>wR</i> (F^2) (alle Daten)	0,0347	$\langle \Delta/\sigma \rangle_{\text{max}}$	0,002
<i>S</i>	0,868	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ ⁻³]	0,780
Zahl der unabhängigen Reflexe	2386	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	−0,314
Parameter / Restraints	151 / 0		

Tabelle 37: Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$.

Der Kristall wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer vermessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine orthorhombische Zelle. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des Datensatzes mit SAINT erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur nach dem Multiscanverfahren in der Laue-Klasse

mmm mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare zusammengefasst wurden. Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppe *Pbca* ergab. Die Struktur konnte in dieser Raumgruppe mit SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 zunächst isotrop verfeinert werden.^[28;29] Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben waren, konnten alle Wasserstoffatome über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] und KPLLOT^[107] überprüft.

3.3.4.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome der Verbindung liegen auf allgemeinen 8c-Lagen der Raumgruppe *Pbca*. So befinden sich ein Cs-Kation, drei Moleküle Ammoniak und ein halber Dodecahydro-*closo*-dodecaborat-Käfig in der asymmetrischen Einheit. Die B–B-Bindungslängen des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Käfigs betragen etwa 1.76 Å, die Bindungswinkel in dessen symmetrieäquivalenten Fünfringen liegen im Bereich zwischen 107.6(2) und 108.6(2)°, in dessen Dreiringen betragen die Winkel 59.6 bis 60.3°. Das apikale Boratom B(1) ist lediglich um etwa 0.1° aus dem Ringzentrum ausgelenkt und liegt 0.9307 Å über einer Ausgleichsebene, welche durch die den Fünfring bildenden Boratome B(2) bis B(6) verläuft (Gütefaktor 0.0026). Das Dodecahydro-*closo*-dodecaborat-Dianion wird von sechs symmetrieäquivalenten Cäsiumkationen mit Cs–H-Abständen zwischen 3.00 und 3.48 Å umgeben (Abbildung 84).

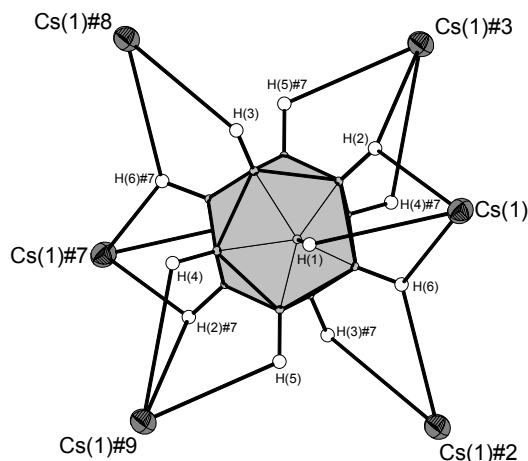


Abbildung 84: Koordinationssphäre des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Käfigs in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Polyederdarstellung der Boratome des Boratomikosaeders. Ausgewählte Cs–H-Abstände [Å]: Cs(1)–H(1) 3.172(17), Cs(1)–H(2) 3.10(2), Cs(1)–H(6) 3.26(2). Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2 $x+0.5, -y+0.5, -z$; #3 $x-0.5, -y+0.5, -z$; #7 $-x, -y, -z$; #8 $-x-0.5, y-0.5, z$; #9 $-x+0.5, y-0.5, z$.

Das Cäsiumion bildet η^3 - und η^2 -artige Koordinationen zu den hydridischen Wasserstoffen des Hydroboratkäfigs aus, des weiteren wird es noch von zwei Ammoniakmolekülen N(2) und N(3) im Abstand von 3.259(2) beziehungsweise 3.125(2) Å koordiniert, so dass sich eine Koordinationszahl von zehn für das Cäsiumion ergibt (Abbildung 85).

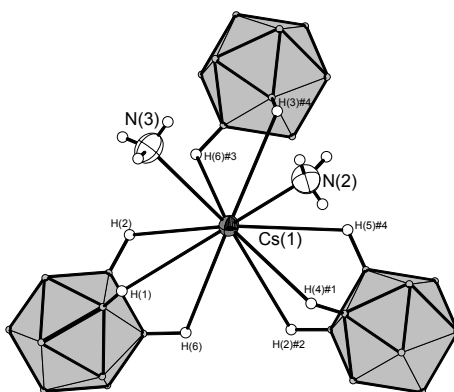


Abbildung 85: Koordinationssphäre des Cäsiumions in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Polyederdarstellung der Boratome des Borikosaeders. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+0.5, y+0.5, z$; #2 $x+0.5, -y+0.5, -z$; #3 $x-0.5, -y+0.5, -z$; #4 $-x-0.5, y+0.5, z$.

Die Ammoniakmoleküle N(2) und N(3) bilden zusätzlich zur Koordination an das Cäsiumion noch Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die H-Brückenbindungslänge von N(2)–H(2A) zu einem Symmetrieäquivalenten von N(1) beträgt 2.583 Å, der Winkel 153.36°, der Donor-Akzeptor-Abstand ist somit 3.377 Å. Alle H-Atome von Ammoniakmolekül N(3) beteiligen sich an der Ausbildung von H-Brücken. N(3)–H(3A) bindet an ein Symmetrieäquivalentes von N(1) mit der Länge 2.481 Å, dem Winkel 174.80° und einem Donor-Akzeptor-Abstand von 3.333 Å. N(3)–H(3B) ist an N(2)#6 über eine H-Brückenbindung der Länge 2.659 Å im Winkel von 171.69° gebunden, wobei der Donor-Akzeptor-Abstand 3.469 Å beträgt. Schließlich bildet noch N(3)–H(3C) eine H-Brücke zu N(1)#3 der Länge 2.587 Å, dem Winkel 143.66° und im Donor-Akzeptor-Abstand von 3.279 Å aus. Somit fungiert N(1) als Akzeptor dreier H-Brückenbindungen, was zur Ausbildung einer Cäsium-Ammoniak-Schicht in der *ab*-Ebene führt (Abbildung 86).

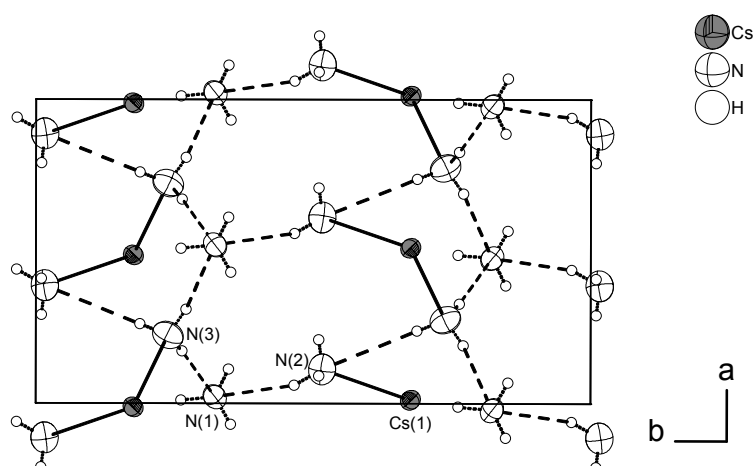


Abbildung 86: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schicht in der *ab*-Ebene in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrioperationen wurden zur besseren Übersicht nicht angegeben.

Die $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Käfige bilden mit den Cäsiumkationen ebenfalls eine Schicht in der *ab*-Ebene aus. Die Boranatschicht wird also über Cäsiumkationen mit der Ammoniakschicht verknüpft, wodurch sich die in Abbildung 87 gezeigte Anordnung ergibt.

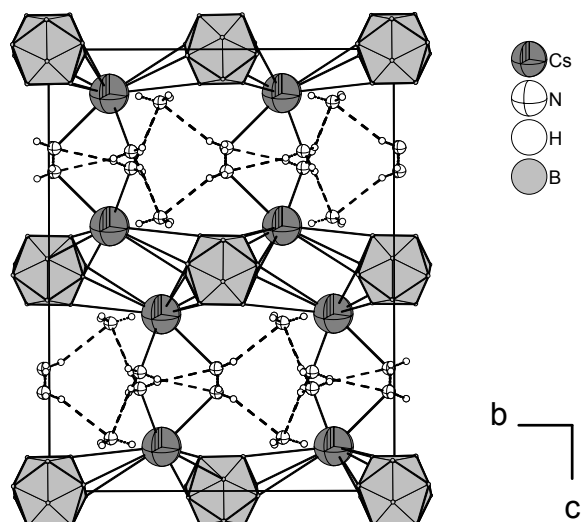


Abbildung 87: Projektion der Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$ auf die bc -Ebene. Gezeigt ist die Verknüpfung der $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Schichten und der Ammoniakschichten durch Cäsiumkationen. Isotrope Darstellung der Schwingungsellipsoide. H-Atome an den Hydroboratikosaedern sind nicht eingezeichnet. Polyederdarstellung der Boratome des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Käfigs.

Aus letzterer Projektion wird auch die Flächenzentrierung der Dodecahydro-*closa*-dodecaborat-Anionen deutlich.

3.3.5 Diskussion

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass sich flüssiges Ammoniak zur Darstellung der neuen Verbindungsklasse der Alkalimetallhydro-*closo*-borat-Ammoniakate eignet. Es sollte zudem möglich sein, weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren und zu charakterisieren, was interessante Vorstufen für solvatreie Verbindungen schaffen könnte. Letztere könnten dann als neue Synthone zur Darstellung von Boriden eingesetzt werden.

Ein wichtiger Fortschritt ist die einfache Darstellung gemischtkationischer Alkalimetallhydro-*closo*-borate über diese Route, von denen bisher lediglich das Cäsiumhexaamminnatrium-decahydro-*closo*-decaborat-Ammoniak(1/1) $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$ bekannt ist.^[174] Generell fiel auf, dass Decahydro-*closo*-decaborate im Vergleich zu den Dodecahydro-*closo*-dodecaboraten deutlich weniger zur Kristallisation neigen, was in der Kristallisation hier unerwünschter Amide resultierte. Im Umkehrschluss ist es also zur Synthese von Amiden und Amid-Ammoniakaten günstig, ein Alkalimetalldecahydro-*closo*-decaborat einzusetzen, worauf im Folgenden eingegangen wird.

Zudem hat sich herausgestellt, dass die Hydro-*closo*-borate zum Aufbau und zur Stabilisierung einer Reihe interessanter Wasserstoffbrückenbindungsmuster dienen können.

3.4 *Amide aus flüssigem Ammoniak*

3.4.1 Einführung

Flüssiges Ammoniak eignet sich natürlich in besonderer Weise zur Darstellung verschiedenster Amide und Amid-Ammoniakate, von denen schon eine Vielzahl literaturbekannt und gut charakterisiert sind.^[175-212] Eine Darstellung von Amiden in und aus flüssigem Ammoniak wird immer als besonders einfach beschrieben.^[17;144] Man löse das Alkalimetall in flüssigem Ammoniak, gebe ein Stück Platinblech dazu und beobachte das Ausgasen von Wasserstoffgas und die Entfärbung der ursprünglich blauen Lösung.

Diese Methode wurde mehrfach ohne größeren Erfolg angewandt. Das Platinblech konnte zum Teil bis zu vier Wochen in der Lösung des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt werden, ohne dass sich die Lösung entfärbte, obwohl es neben fein verteiltem Eisen der wirksamste Katalysator sein soll.^[144] Das Entfetten des Platinbleches mit organischen Lösungsmitteln, das Reinigen in konzentrierter Salpetersäure, sowie das Aufkratzen der Oberfläche des Platinbleches mit einem Eisennagel führten auch nicht zur Beschleunigung der Reduktion. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die verwendeten Alkalimetalle, das eingesetzte Ammoniak, sowie die Arbeitsmethoden zu sauber sind. Hochgereinigte Metalllösungen in flüssigem Ammoniak benötigen auch bei Zimmertemperatur in verschlossenen Gefäßen mehrere Monate zur völligen Zersetzung.^[144]

Es ist ebenso beschrieben, dass die Zugabe von Übergangsmetallsalzen die Redoxreaktion katalysiert. Es wurden daraufhin Hexacyanoferrate(II) und -(III) ohne Erfolg eingesetzt. Die Verwendung geringer Mengen an Platin(II)chlorid wirkt sich ebenso nicht positiv auf die Bildung von Amiden aus; Platin(II)chlorid katalysiert allerdings die Zersetzung von Kronenethern und Kryptanden in Gegenwart von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak, was die Strukturen unter 3.5.4 und 3.5.5 belegen.

Die hier beschriebenen Amide wurden als erwartete Nebenprodukte der Umsetzungen von Alkalimetallen mit Alkalimetallhydro-*closo*-boraten in flüssigem Ammoniak erhalten, wobei in den Strukturbeschreibungen dieser Verbindungen auf eventuell auftretende N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen ein besonderes Augenmerk gelegt wurde.

Eine interessante Möglichkeit zur Darstellung neuer Amide und/oder Amid-Ammoniakate könnte sich aus der Beobachtung ergeben, dass Dihydrogenphosphide von flüssigem Ammoniak bei höherer Temperatur (z.B. +50 °C wie unter 3.2.11 angegeben) zu Monophosphan(3) protoniert werden, welches ausgast.

3.4.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Tetrakalium- μ -diamido-bis(lithiumdiamid) $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$

Diese Verbindung wurde von Frau Panda als bisher einziges Produkt bei der Umsetzung von 832 mg Kalium (21.27 mmol) mit 108 mg $\text{Li}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0.82 mmol) in flüssigem Ammoniak erhalten, das eigentliche Syntheseziel war ein Ammoniakat des $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ oder des $\text{KLi}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Nach etwa zwei Wochen Lagerung bei -38°C wurden weiße, oktaederförmige Kristalle erhalten, die einige Minuten bei Raumtemperatur stabil sind. Von diesen wurde ein geeignetes Individuum der Röntgenstrukturanalyse am Einkristall unterzogen.

3.4.2.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 38 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_6\text{K}_2\text{LiN}_3$	ρ_c [Mg/m^3]	1,601
Formelmasse [g/mol]	133,22	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	tetragonal	Wellenlänge [\AA]	0,71073
Raumgruppe	$P4_2/m$	Detektorabstand [mm]	60,0
a [\AA]	6.8720(5)	ω - Inkrement	0.3°
c [\AA]	11.7060(10)	T [K]	123
V [\AA^3]	552.81(7)	$F(000)$	272
Z	4	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	1,566
		θ - Bereich	2.96 bis 28.05°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	6677	θ_{max}	28.05°
Zahl der unabhängigen Reflexe	697	h	-9 bis 9
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	620	k	-9 bis 8
R_{int}	0,0317	l	-15 bis 15
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0222P)^2 + 0.5053P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0266	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0607	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,000
S	1,139	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0,324
Zahl der unabhängigen Reflexe	697	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.323
Parameter / Restraints	45 / 0		

Tabelle 38: Kristallographische Daten von $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$.

Der Kristall wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer gemessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine tetragonale Zelle mit oben angegebenen Zellparametern. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des Datensatzes mit SAINT erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur nach dem

Multiscanverfahren in der Laue-Klasse $4/m$ mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare zusammengefasst wurden. Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppe $P4_2/m$ ergab. Die Struktur konnte jedoch nicht in dieser Raumgruppe gelöst werden, stattdessen jedoch in $P\bar{1}$. Die Strukturlösung erfolgte wieder mit SHELXS-97, die Verfeinerung mit SHELXL-97 zunächst isotrop.^[28;29] Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben waren, konnten alle Wasserstoffatome über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLOT^[107] überprüft.

3.4.2.2 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Struktur befinden sich drei Kaliumionen auf den speziellen Wyckoff-Lagen $2a$, $2f$, $4i$ und ein Lithiumion auf der $4j$ -Lage. Als Anionen liegen zwei Amidionen vor, das N-Atom des einen liegt wiederum speziell ($4j$) auf der Spiegelebene, das des anderen allgemein ($8k$), so wie auch alle H-Atome auf allgemeinen Positionen liegen.

Betrachtet man die Koordinationssphäre des Lithiumions so zeigt sich, dass die beiden Stickstoffatome N(1) und N(2) der Amidionen im Abstand von 2.056(5) und 2.086(3) Å daran koordinieren und einen Winkel von 115.8(1)° zueinander einschließen. Durch Symmetrioperationen und Translationen werden zwei weitere Amidionen N(1)#3 und N(2)#2 generiert, so dass sich eine Koordinationszahl von vier in tetraederähnlicher Geometrie für das Lithiumion ergibt. Durch die Anwendung der 4_2 -Schraubung auf das tetraederähnlich koordinierte Lithiumion werden Symmetrieäquivalente generiert, so dass z.B. der Abstand zweier Lithiumionen der Koordinaten $x, y, 0$ ($4j$) lediglich 2.828(9) Å beträgt und kantenverknüpfte Tetraamidolithiumtetraeder – μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen entstehen (Abbildung 88).

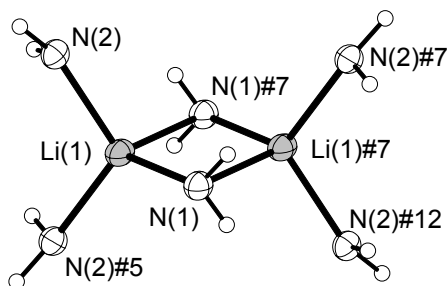


Abbildung 88 zeigt die Kantenverknüpfung der Tetraamidlithiumtetraeder zu einer $[\text{Li}_2(\text{NH}_2)_6]^{4-}$ -Baueinheit, dem μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anion in $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5 $x, y, -z$; #7 $1-x, 1-y, z$; #12 $1-x, 1-y, -z$.

Die Umgebungspolyeder der Kaliumionen K(1) und K(2) sind oktaederähnlich. Das Kaliumion K(1) auf der 4i-Lage wird von sechs zum Teil symmetrieäquivalenten Amidionen umgeben. Die K(1)–N(1)-Abstände betragen alle 2.889(2) Å, für K(1)–N(2) hingegen treten zwei Abstände auf, nämlich 2.832(2) Å (zu N(2)#2 und #9) beziehungsweise 3.086(2) Å (N(2), N(2)#1) (Abbildung 89). K(2) (Wyckoff-Lage 2a) ist mit einer Bindungslänge von 2.951(2) Å an die endständigen Amidionen (N(2) und Äquivalente) des μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anions und mit 3.183(2) Å an die verbrückenden Amidionen (N(1) und Äquivalente) des Letzteren gebunden (Abbildung 89).

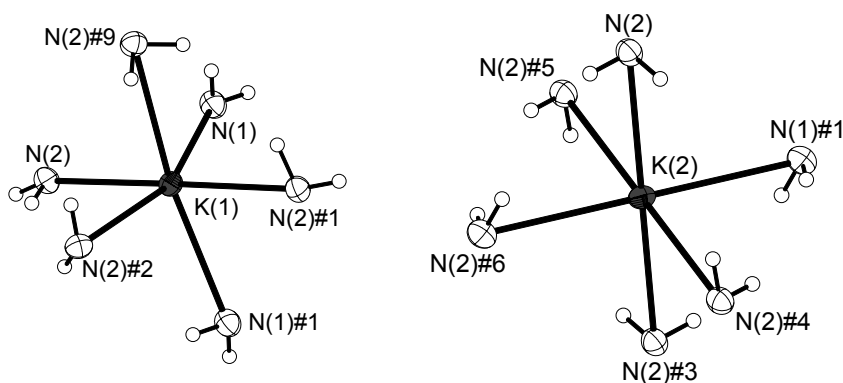


Abbildung 89: Koordinationssphären der Kaliumkationen K(2) in $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $1-x, -y, z$; #2 $y, -x, 0.5-z$; #3 $-x, -y, -z$; #4 $-x, -y, z$; #5 $x, y, -z$; #6 $x-1, y, z$; #9 $1-y, x, 0.5-z$.

Beim Kaliumion K(3) (Wyckoff-Lage 2f) erfolgt eine deutlichere Unterteilung in eine erste und eine zweite Koordinationssphäre. So sind N(2) und seine

Symmetrieäquivalenten im Abstand von 2.805(2) Å gebunden. N(1) und dessen Symmetrieäquivalente – hierbei handelt es sich um die verbrückenden Amidionen des μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anions – hingegen sind mit einem Abstand von 3.391(1) Å koordiniert, wobei die beiden Koordinationssphären für sich als tetraederähnlich bezeichnet werden können (Abbildung 90).

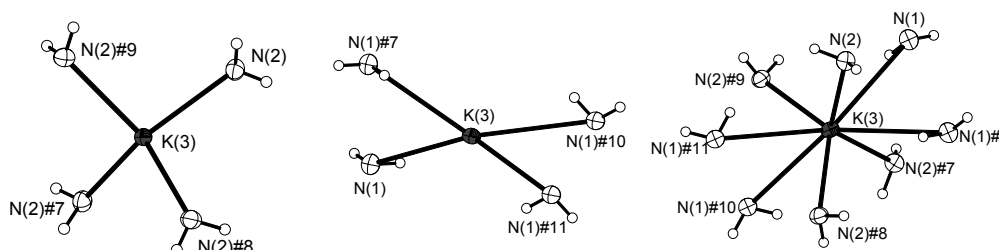


Abbildung 90 zeigt die erste und zweite Koordinationssphäre des Kaliumions K(3) in $K_2Li(NH_2)_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #7 $1-x, 1-y, z$; #8 $y, 1-x, 0.5-z$; #9 $1-y, x, 0.5-z$; #10 $1-y, x, 0.5+z$; #11 $y, 1-x, 0.5+z$.

An das auf der Spiegelebene gelegene Stickstoffatom N(1) (4j-Lage) ist das Wasserstoffatom H(1A) mit einer Bindungslänge von 0.84(2) Å gebunden. Weiterhin wird dieses Amidion von fünf Kalium- und zwei Lithiumionen umgeben, so dass eine Koordinationszahl von sieben resultiert (Abbildung 91). Das Stickstoffatom N(2) ist allgemein (8k) gelegen, so dass zwei Wasserstoffatome H(2A) und H(2B) im Abstand von 0.95(2) beziehungsweise 0.81(2) Å daran gebunden sind. Dieses Amidion wird von vier Kaliumionen und einem Lithiumion umgeben, so dass sich eine Koordinationszahl von fünf ergibt (Abbildung 91).

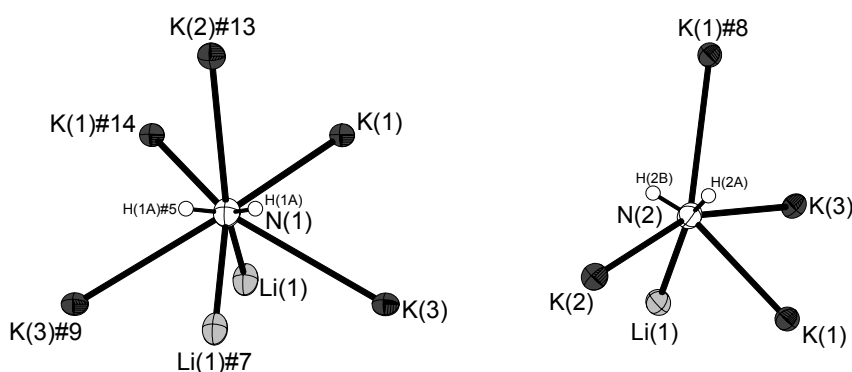
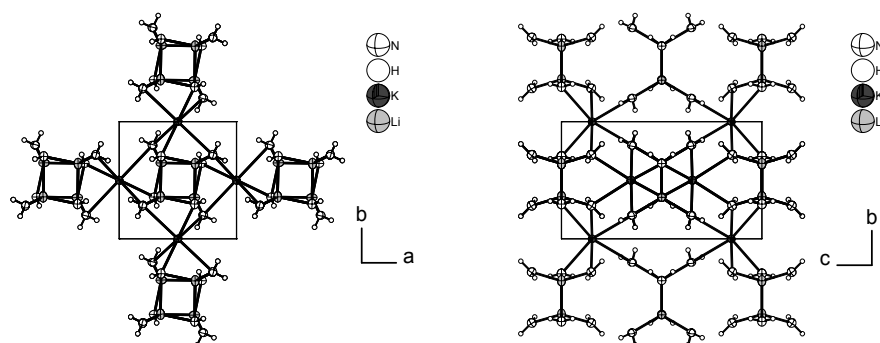


Abbildung 91: Umgebungspolyeder der beiden Amidionen in $K_2Li(NH_2)_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N(1)–K(1) 2.889(2), N(1)–K(3) 3.391(1), N(1)–K(2)#13 3.183(2), N(1)–Li(1) 2.056(5), N(1)–Li(1)#7 2.375(5), N(2)–K(1) 2.832(2), N(2)–K(1)#8 3.086(2), N(2)–K(2) 2.951(2), N(2)–K(3) 2.805(2), N(2)–Li(1) 2.086(3).

**Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #5 $x, y, -z$; #7 $1-x, 1-y, z$;
#8 $y, 1-x, 0.5-z$; #9 $1-y, x, 0.5-z$; #13 $x+1, y, z$; #14 $1-x, -y, -z$.**

Die μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen bauen mit dem Kaliumion K(1) und dessen Symmetrieäquivalenten ein dreidimensional-unendliches Raumnetz auf, welches in Abbildung 92 gezeigt ist.



**Abbildung 92: Verknüpfung der μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen in $K_2Li(NH_2)_3$ über K(1) und dessen Symmetrieäquivalente zum dreidimensional-unendlichen Raumnetz.
Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Die oktaederartigen Koordinationspolyeder um K(1) und dessen Symmetrieäquivalente sind paarweise kantenverknüpft, die „Oktaederpaare“ wiederum sind über die 4_2 -Schraubung miteinander eckenverknüpft. Zwischen den Tetraedern des μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anions und den hier genannten „Oktaedern“ treten Kanten- und Eckenverknüpfungen auf (Abbildung 93).

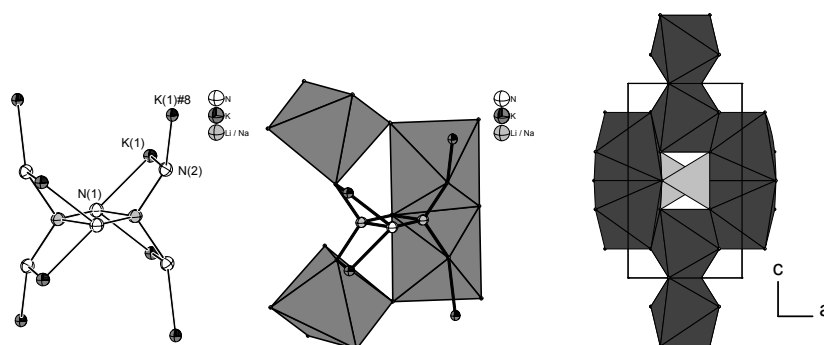


Abbildung 93: Polyederdarstellung der Koordinationssphären der K(1)-Ionen und des $[Li_2(NH_2)_6]^{4-}$ -Anions in $K_2Li(NH_2)_3$.

Das Kaliumion K(2) und seine Symmetrieäquivalente beteiligen sich mit den $[Li_2(NH_2)_6]^{4-}$ -Anionen am Aufbau eines zweidimensional-unendlichen Netzwerkes in der ab -Ebene. Die oktaederartigen $K(NH_2)_6$ -Polyeder bilden sowohl Kanten- als auch

Eckenverknüpfungen zu den kantenverknüpften tetraederartigen Polyedern der μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen aus (Abbildung 94).

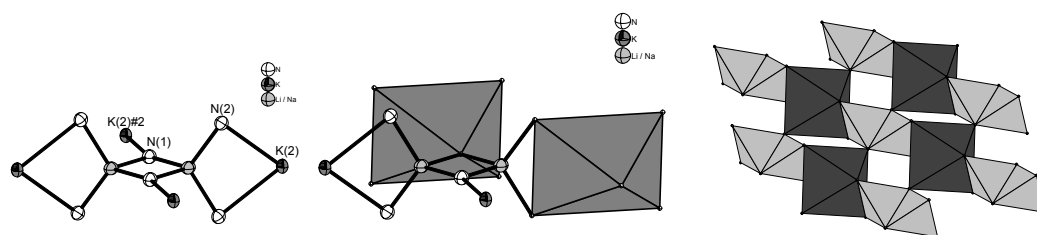


Abbildung 94: Verknüpfung der μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen in $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$ über K(2) und dessen Symmetrieäquivalente zu zweidimensional-unendlichen Schichten in der ab -Ebene. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen werden zudem über K(3) zu einem $^1_\infty[\text{KLi}_2(\text{NH}_2)_6]$ -Strang entlang der c -Achse verbrückt. Abbildung 95 macht die erste – Bindungen zu den endständigen Amidionen des $[\text{Li}_2(\text{NH}_2)_6]^{4-}$ -Anions – und zweite Koordinationssphäre des Kaliumions K(3) deutlich (keine Bindungen eingezeichnet).

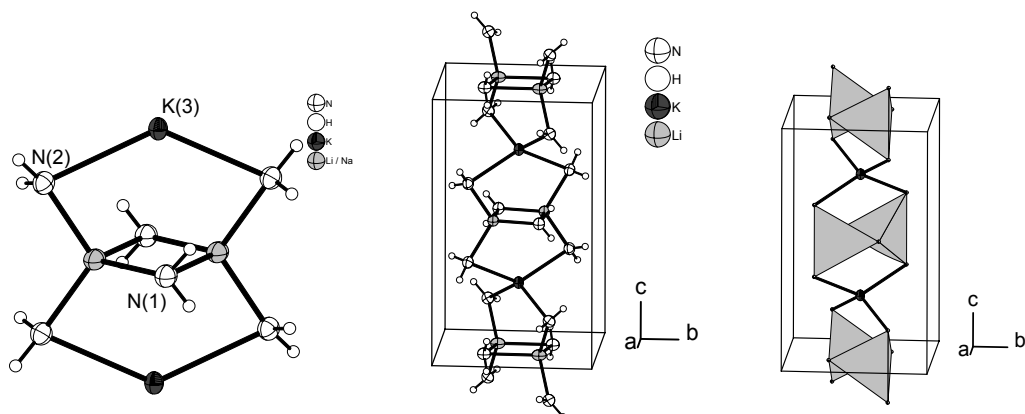


Abbildung 95: Verbrückung der μ -Diamido-bis(lithiumdiamid)-Anionen in $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$ über das Kaliumion K(3) und dessen Symmetrieäquivalente zu einem $^1_\infty[\text{KLi}_2(\text{NH}_2)_6]$ -Strang entlang der c -Achse. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Somit ergibt sich die in Abbildung 96 gezeigte Struktur der Verbindung $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$.

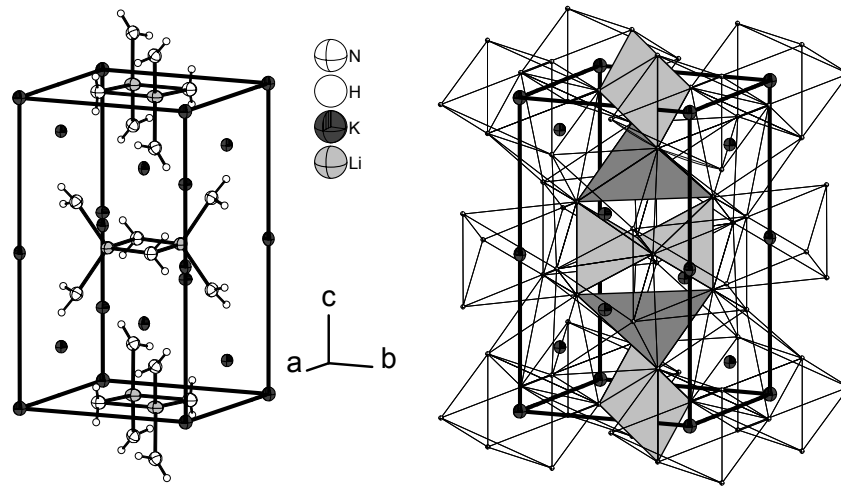


Abbildung 96: Projektionen der Elementarzelle von $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$, rechts mit Polyederdarstellung, Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.3 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Tetrakalium- μ -diamido-bis(natriumdiamid) $K_2Na(NH_2)_3$

Die Verbindung wurde aus 553 mg geseigertem Kalium (14.1 mmol) und 464 mg $Na_2[B_{10}H_{10}]$ (2.8 mmol) nach zweimonatiger Lagerung bei $-38^\circ C$ in Form zum Teil recht großer, nadelförmiger farbloser Kristalle erhalten, welche wenige Minuten bei Raumtemperatur an der Luft stabil bleiben. Eigentliches Synthesziel war ein gemischtkationisches Decahydro-*closo*-decaborat.

3.4.3.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 39 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$H_6K_2NaN_3$	ρ_c [Mg/m ³]	1,635
Formelmasse [g/mol]	149,27	Röntgenlichtquelle	graphitmono- chromatisierte MoK α - Strahlung
Kristallsystem	tetragonal	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	$P4_2/m$	Detektorabstand [mm]	60,0
a [Å]	7.0044(5)	ω – Inkrement	0.3°
c [Å]	12.362(1)	T [K]	123
V [Å ³]	606.49(9)	$F(000)$	304
Z	4	$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,503
		θ – Bereich	1.65 bis 32.63°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	16636	θ_{max}	32.63°
Zahl der unabhängigen Reflexe	1148	h	–10 bis 10
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	909	k	–10 bis 10
R_{int}	0,0825	l	–18 bis 18
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0212P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0456	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0564	$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,000
S	0,916	$\Delta\rho_{max}$ [eÅ ⁻³]	0,404
Zahl der unabhängigen Reflexe	1148	$\Delta\rho_{min}$ [eÅ ⁻³]	–0.304
Parameter / Restraints	45 / 0		

Tabelle 39: Kristallographische Daten von $K_2Na(NH_2)_3$.

Der Kristall wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer gemessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine tetragonale Zelle mit oben angegebenen Zellparametern. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des Datensatzes mit SAINT erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur nach dem Multiscanverfahren in der Laue-Klasse 4/ m mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare zusammengefasst wurden.

Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppen $P4_2/m$ und $P4_22$ ergaben. Die internen R-Werte der beiden Laue-Klassen $4/m$ und 422 waren identisch, was als Hinweis auf meroedrische Verzwillingung dienen kann.

Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P4_2/m$ mit SHELXS-97 gelöst und zunächst isotrop mit SHELXL-97 verfeinert, was allerdings größere Probleme bereitete und die partielle Besetzung einiger Lagen sowie die Einführung von Splitlagen erforderte.^[28;29] Dies erhärtete die Annahme, dass es sich um einen Meroeder handeln könnte. Um der vorgetäuschten Laueklasse 422 der vorgetäuschten Raumgruppe $P4_22$ gerecht zu werden, wurde die zweizählige Drehung um die b -Achse

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

als Zwillingsmatrix verwendet, was die R-Werte stark verbesserte; so fiel der R_1 -Wert über alle Daten von über 18% auf etwa 5%. Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben waren, konnten alle Wasserstoffatome über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLLOT^[107] überprüft, was zur Bestätigung der Raumgruppe $P4_2/m$ führte, die höhere Laueklasse 422 der Raumgruppe $P4_22$ wird durch die meroedrische Verzwillingung vorgetäuscht.

3.4.3.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur ist kristallchemisch isotyp zu der von $K_2Li(NH_2)_3$ und somit auch konfigurationsisotyp und punktlagengleich.

So ergibt sich für die Koordinationssphäre des Natriumions ein analoges Bild – sie ist tetraederähnlich, wobei wiederum zwei dieser Gebilde kantenverknüpft werden (Abbildung 97). Die Bindungslängen betragen für Na(1)-N(2) 2.339(2), für Na(1)-N(1)#19 2.393(3) und für Na(1)-N(1) 2.537(3) Å, der Na(1)-Na(1)#19 Abstand beträgt 3.051(2) Å.

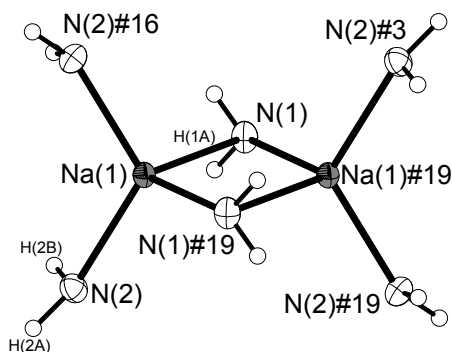


Abbildung 97 zeigt die Kantenverknüpfung der Tetraamidnatriumtetraeder in $K_2Na(NH_2)_3$ zu einer $[Na_2(NH_2)_6]^{4-}$ -Baueinheit, dem μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anion. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungswinkel [°]: N(2)#16–Na(1)–N(2) 119.67(10), N(2)#16–Na(1)–N(1)#19 108.52(6), N(2)–Na(1)–N(1)#19 108.52(6), N(2)#16–Na(1)–N(1) 107.69(6), N(2)–Na(1)–N(1) 107.69(6), N(1)#19–Na(1)–N(1) 103.59(7). Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #3 $-x+1, -y-1, -z$; #16 $x, y, -z$; #19 $-x+1, -y-1, z$.

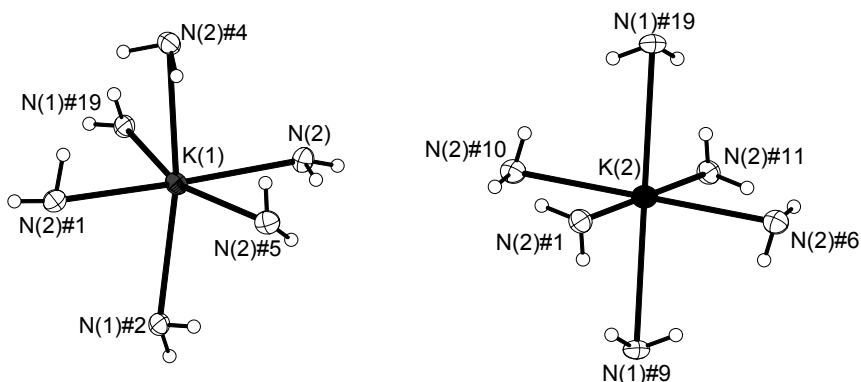


Abbildung 98: Die Koordinationssphäre der Kaliumionen K(1) und K(2) in $K_2Na(NH_2)_3$. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x, -y-1, z$; #2 $x-1, y, z$; #4 $y+1, -x, -z+0.5$; #5 $-y-1, x-1, -z+0.5$; #6 $-x, -y-1, -z$; #10 $x, y+1, z$; #11 $x, y+1, -z$; #19 $-x+1, -y-1, z$.

Beim Kaliumion K(3) liegen wiederum zwei Koordinationssphären vor. Die Amidionen der ersteren tetraederähnlichen Koordinationssphäre sind im Abstand von 2.903(2) Å an das Kaliumkation gebunden, die Amidionen der zweiten ebenso tetraederähnlichen Koordinationssphäre mit einer Bindungslänge von 3.6478(1) Å (Abbildung 99).

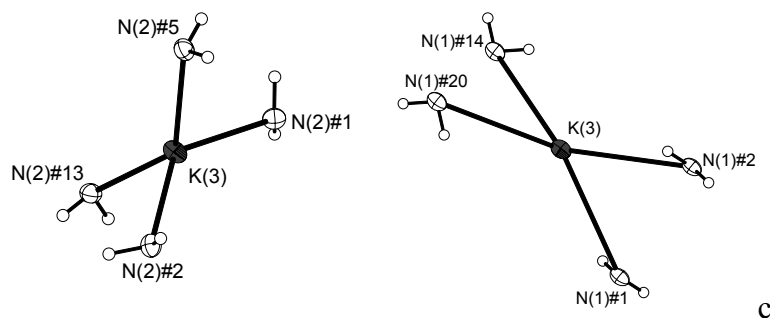


Abbildung 99 zeigt die beiden Koordinationssphären des Kaliumions K(3) in $K_2Na(NH_2)_3$. Beide Umgebungs-polyeder sind tetraederähnlich. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
#1 $-x, -y-1, z$; #2 $x-1, y, z$; #5 $-y-1, x-1, -z+0.5$; #6 $-x, -y-1, -z$; #13 $y, -x, -z+0.5$; #14 $-y-1, x-1, z+0.5$; #20 $y, -x, z+0.5$.

An das auf der Spiegelebene gelegene Stickstoffatom N(1) (4j-Lage) ist das Wasserstoffatom H(1A) mit einer Bindungslänge von 0.88(2) Å gebunden. Weiterhin wird dieses Amidion von fünf Kalium- und zwei Natriumionen umgeben, so dass eine Koordinationszahl von sieben resultiert (Abbildung 100). Das Stickstoffatom N(2) ist allgemein (8k) gelegen, so dass zwei Wasserstoffatome H(2A) und H(2B) im Abstand von 0.95(2) beziehungsweise 0.82(2) Å daran gebunden sind. Dieses Amidion wird von vier Kaliumionen und einem Natriumion umgeben, so dass sich eine Koordinationszahl von fünf ergibt (Abbildung 100).

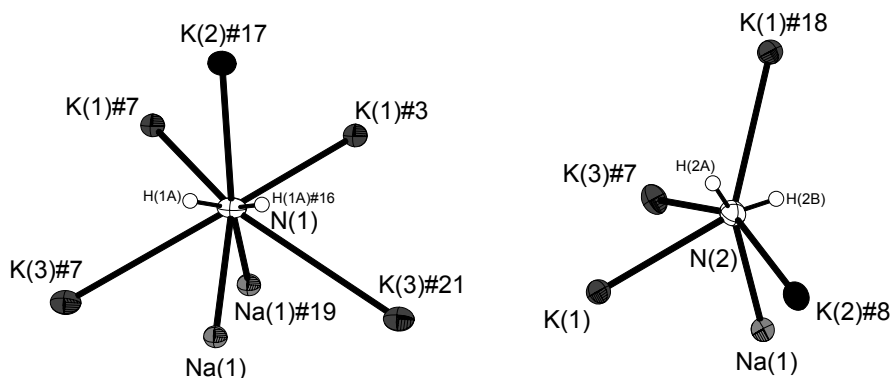


Abbildung 100: Koordinationssphären der Amidionen in $K_2Na(NH_2)_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:
#3 $-x+1, -y-1, -z$; #7 $x+1, y, z$; #8 $x, y-1, z$; #19 $-x+1, -y-1, z$; #21 $-y, x, z-0.5$.

Die μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anionen bauen mit dem Kaliumion K(1) und dessen Symmetrieäquivalenten ein dreidimensional-unendliches Raumnetz auf, welches in Abbildung 101 gezeigt ist.

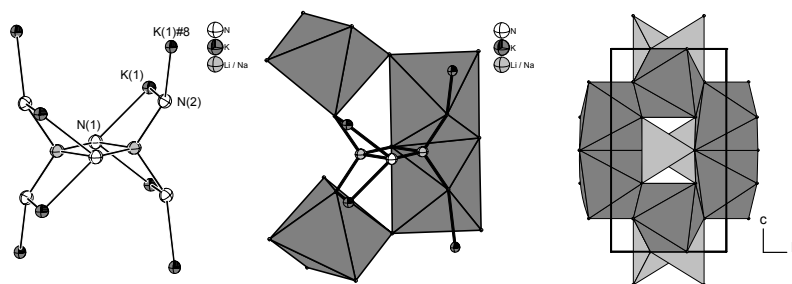


Abbildung 101 zeigt in Polyederdarstellung das dreidimensional unendliche Raumnetz in $K_2Na(NH_2)_3$, welches durch Kanten- und Eckenverknüpfung der Hexaamidokaliumoktaeder mit den Tetraamidonatriumtetraedern entsteht. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Kaliumion $K(2)$ und seine Symmetrieäquivalente beteiligen sich mit den $[Na_2(NH_2)_6]^{4-}$ -Anionen am Aufbau eines zweidimensional-unendlichen Netzwerkes in der ab -Ebene. Die oktaederartigen $K(NH_2)_6$ -Polyeder bilden sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfungen zu den kantenverknüpften tetraederartigen Polyedern der μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anionen aus (Abbildung 102).

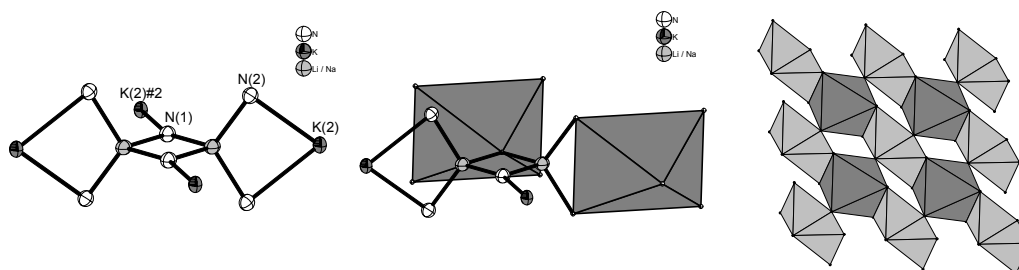


Abbildung 102: Verknüpfung der μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anionen in $K_2Na(NH_2)_3$ über $K(2)$ und dessen Symmetrieäquivalente zu zweidimensional-unendlichen Schichten in der ab -Ebene. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anionen werden zudem über $K(3)$ zu einem ${}^1_\infty [KNa_2(NH_2)_6]$ -Strang entlang der c -Achse verbrückt. Abbildung 103 macht zudem die erste – Bindungen zu den endständigen Amidionen des $[Na_2(NH_2)_6]^{4-}$ -Anions – und zweite Koordinationssphäre des Kaliumions $K(3)$ deutlich (keine Bindungen eingezeichnet).

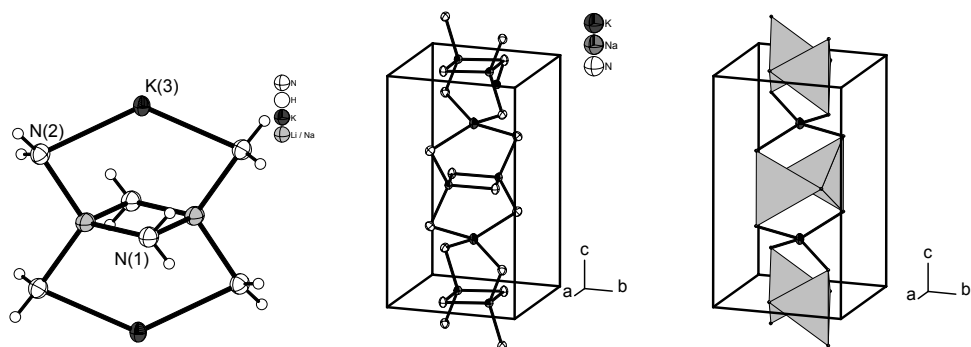


Abbildung 103: Verbrückung der μ -Diamido-bis(natriumdiamid)-Anionen in $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$ über das Kaliumion K(3) und dessen Symmetrieäquivalente zu einem $\frac{1}{\infty} [\text{KNa}_2(\text{NH}_2)_6]$ -Strang entlang der c -Achse. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Hieraus resultiert die in Abbildung 104 gezeigte Struktur von $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$.

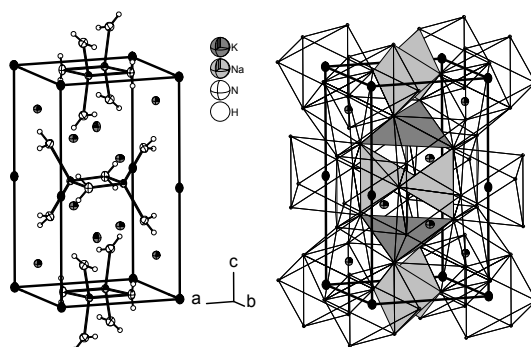


Abbildung 104: Projektionen der Elementarzelle von $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$, rechts mit Polyederdarstellung, Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.4 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von Kaliumamid-Ammoniak(1/2) $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Die Verbindung entstand als Hauptprodukt der Umsetzung von 539 mg geseigertem Kalium (13.78 mmol) mit 112 mg Dicäsium-dodecahydro-*closo*-dodecaborat $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (0.28 mmol) in etwa 15 mL getrocknetem Ammoniak. Nach zwanzig Tagen Lagerung bei -38°C entfärbte sich die anfänglich blaue Lösung und es wurden farblose, würfelförmige und farblose, säulenförmige Kristalle erhalten. Bei ersteren handelt es sich um ein $\text{CsK}(\text{NH}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot x\text{NH}_3$, bei letzteren um das hier zu behandelnde $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

3.4.4.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 40 enthält relevante Daten der Strukturbestimmung.

Kristalldaten			
Summenformel	H_8KN_3	$\rho_c [\text{Mg}/\text{m}^3]$	1,321
Formelmasse $[\text{g}/\text{mol}]$	89,19	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0,71073
Raumgruppe	$C22_1$	Detektorabstand $[\text{mm}]$	60,0
$a [\text{\AA}]$	6.8386(7)	ω - Inkrement	0.3°
$b [\text{\AA}]$	9.9525(10)	$T [\text{K}]$	123
$c [\text{\AA}]$	6.5903(6)	$F(000)$	192
$V [\text{\AA}^3]$	448.54(8)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0,993
Z	4	θ - Bereich	3.61 bis 28.01
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	2703	θ_{max}	28,01
Zahl der unabhängigen Reflexe	529	h	-9 bis 8
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	524	k	-12 bis 12
R_{int}	0,0380	l	- 8 bis 8
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0337P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,019	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,0471	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,001
S	1,110	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	0,256
Zahl der unabhängigen Reflexe	529	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	-0.201
Parameter / Restraints	36 / 0	Flack-Parameter	0.00(6)

Tabelle 40: Kristallographische Daten von $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Der Kristall der Größe $0.5 \cdot 0.2 \cdot 0.2 \text{ mm}$ wurde an einem Bruker Smart Apex CCD-Einkristalldiffraktometer gemessen, die automatische Indizierungsroutine ergab eine C-zentrierte, orthorhombische Zelle mit den oben angegebenen Zellparametern. Nach Sammlung der Reflexe und Integration des Datensatzes mit SAINT erfolgte eine

empirische Absorptionskorrektur nach dem Multiscanverfahren in der Laue-Klasse *mmm* mit dem Programm SADABS,^[171;172] wobei symmetrieäquivalente Reflexe und Friedel-Paare nicht zusammengefasst wurden. Systematische Auslöschungen wurden mit XPREP, einem Teil des SHELXTL-Programmpaketes bestimmt,^[173] worauf sich als mögliche Raumgruppe $C222_1$ ergab.

Die Struktur wurde in der Raumgruppe $C222_1$ mit SHELXS-97 gelöst und zunächst isotrop mit SHELXL-97 verfeinert.^[28;29] Nachdem die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben waren, konnten alle Wasserstoffatome über Differenzfouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON^[33] (ADSYMM) und KPLLOT^[107] überprüft, was zur Bestätigung der Raumgruppe $C222_1$ führte.

3.4.4.2 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit der Struktur findet sich ein Kaliumion auf der *4b*-Lage, das Stickstoffatom des Amides auf der *4a*- und das Stickstoffatom des Kristallammoniaks auf der allgemeinen *8c*-Lage. Alle vier H-Atome der asymmetrischen Einheit liegen allgemein.

Das Kaliumion K(1) wird von zwei symmetrieäquivalenten Amidionen N(1) und N(1)#1 im Abstand von 2.7652(11) Å und dem Winkel von 154.750(13)° gebunden. Weiterhin koordinieren vier symmetrieäquivalente Ammoniakmoleküle im Abstand von 2.9234(11) und 3.0698(11) Å an K(1), so dass sich ein Koordinationspolyeder ergibt, welches lediglich entfernt an ein Oktaeder zu erinnern vermag (Abbildung 105). Zwei weitere, symmetrieäquivalente Ammoniakmoleküle befinden sich im Abstand von 3.3776(11) Å zum Kaliumion – ihre Wasserstoffatome weisen jedoch auf dieses, sodass sie nicht mehr zur Koordinationssphäre des Kaliumions gerechnet werden.

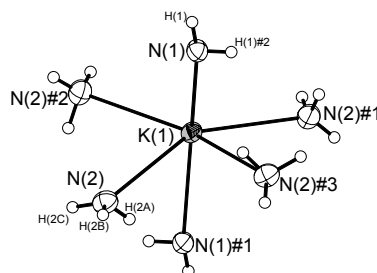


Abbildung 105: Koordinationssphäre des Kaliumions K(1) in $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungswinkel [°]:

$N(1)\#1-K(1)-N(2)\#2$ 96.56(3), $N(1)-K(1)-N(2)\#2$ 93.52(3), $N(1)\#1-K(1)-N(2)\#1$ 93.52(3),
 $N(1)-K(1)-N(2)\#1$ 96.56(3), $N(2)\#2-K(1)-N(2)\#1$ 132.59(4). Symmetrieoperationen zur
 Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+1, -y+1, z-1/2$; #2 $x, -y+1, -z+2$; #3 $-x+1, y, -z+3/2$.

An das Amidstickstoffatom N(1) sind zwei symmetrieäquivalente Wasserstoffatome H(1) und H(1)#2 im Abstand von 0.799(14) Å gebunden und schließen einen Winkel von etwa 99.6° ein. Das Ammoniakstickstoffatom N(2) trägt drei Wasserstoffatome im Abstand von 0.784(16), 0.86(2) und 0.905(14) Å, welche Winkel von 106.6(15) und 113.5(17)° zueinander einschließen. Beide Stickstoffatome werden von je zwei symmetrieäquivalenten Kaliumionen koordiniert, so dass sich eindimensional-unendliche Kaliumamid-Ammoniak-Stränge parallel zur *c*-Achse ausbilden (Abbildung 106).

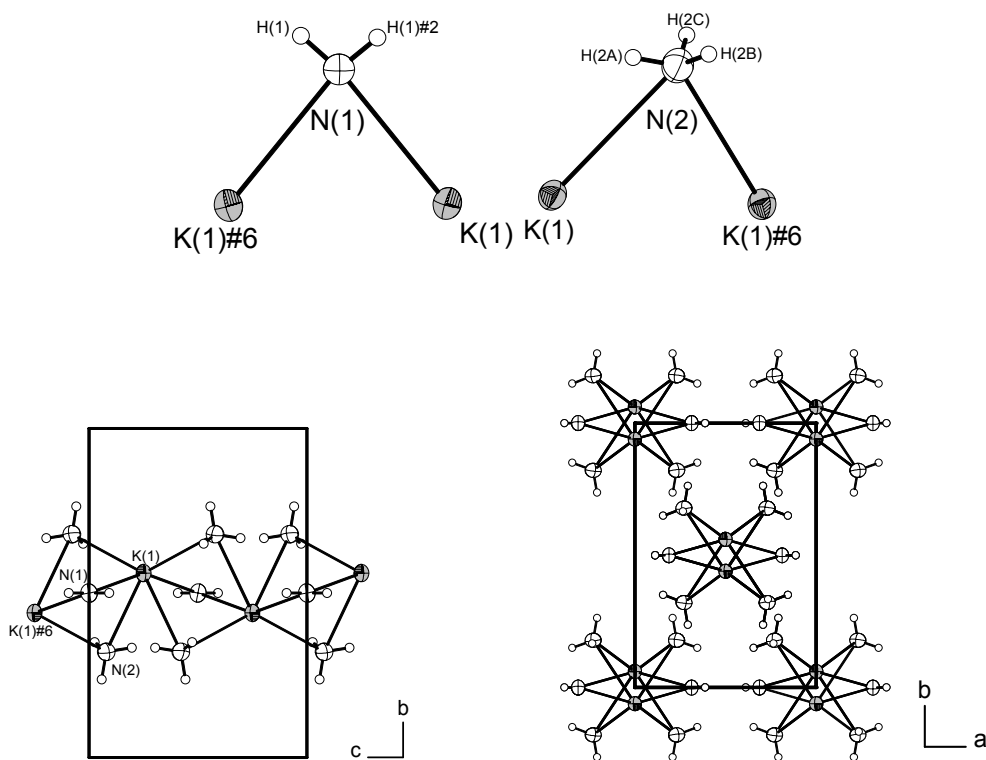


Abbildung 106: Gezeigt ist die Koordinationssphäre des Amidstickstoffs N(1) (oben links), des Ammoniakstickstoffes (oben rechts), sowie zwei Projektionen der sich aus diesen Koordinationen ergebenden eindimensional-unendlichen Stränge parallel zur *c*-Achse jeweils in $KNH_2 \cdot 2NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #6 $-x+1, -y+1, z+1/2$.

Das Amidstickstoffatom fungiert als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor des Kristallammoniaks. Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen können Abbildung 107 entnommen werden.

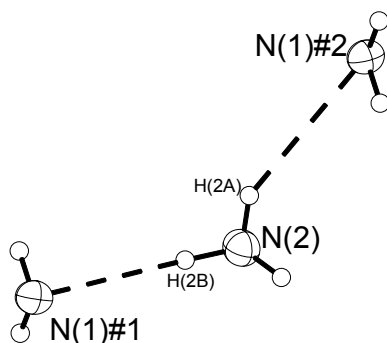


Abbildung 107: Wasserstoffbrückenbindungen vom Kristallammoniak zu symmetrieäquivalenten Amidionen in $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wasserstoffbrückenbindungslängen [Å] und -winkel [°] (D = Donor, A = Akzeptor):

$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{B})\cdots\text{N}(1)\#1$ D–H = 0.86(2), H \cdots A = 2.39(2), D \cdots A = 3.2514(11), $\angle(\text{DHA}) = 173.6(15)$;

$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{A})\cdots\text{N}(1)\#2$ D–H = 0.784(16), H \cdots A = 2.652(15), D \cdots A = 3.3452(12), $\angle(\text{DHA}) = 148.4(13)$.

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x-0.5, y-0.5, z$;

#2 $-x+1, -y+1, z-0.5$.

Für sich betrachtet bilden sich durch diese Wasserstoffbrückenbindungen zweidimensional-unendliche Amid-Ammoniak-Netzwerke parallel zur bc -Ebene aus (Abbildung 108).

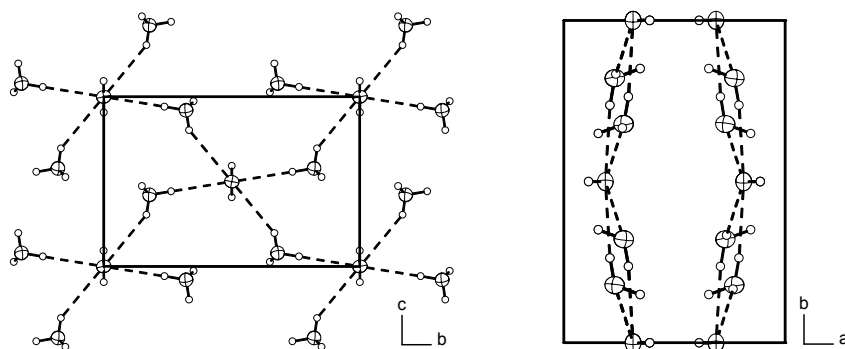


Abbildung 108: Die Projektionen zeigen das sich durch Wasserstoffbrückenbindung in $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ausbildende, parallel zur bc -Ebene verlaufende, zweidimensional-unendliche Amid-Ammoniak-Netzwerk. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dieses zweidimensional-unendliche Wasserstoffbrückenbindungsnetz verknüpft somit die eindimensional-unendlichen Kaliumamid-Ammoniak-Stränge.

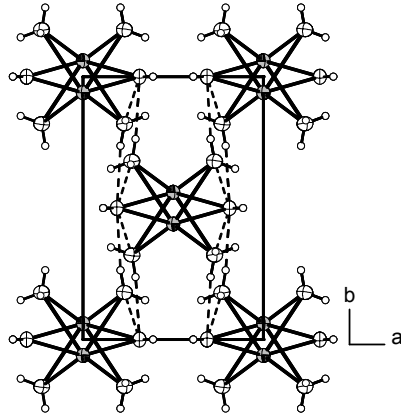


Abbildung 109: Eine Projektion der Elementarzelle von $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ auf die ab -Ebene zeigt die durch Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) verknüpften, parallel zur c -Achse verlaufenden, eindimensional-unendlichen Kaliumamid-Ammoniak-Stränge. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.5 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$

In einem Schlenkrohr wurden 377 mg destilliertes Rubidium (4.4 mmol) und 145 mg $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ vorgelegt und etwa 15 mL trockenes Ammoniak aufkondensiert. Aus der nach sechsmonatiger Lagerung bei -40°C immer noch blauen Lösung wurden farblose Kristalle isoliert und ein geeignetes Individuum röntgenographisch untersucht. Es handelte sich nicht um wie beabsichtigt ein gemischtkationisches Ammoniakat des Decahydro-*closio*-decaborates, sondern um Natriumrubidiumdiamid $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$, über welches erstmals im Jahre 1919 im Rahmen von Dampfdruckmessungen berichtet wurde.^[175]

3.4.5.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 41 enthält relevante Daten der Strukturbestimmung.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{H}_4\text{N}_2\text{NaRb}$	ρ_c [Mg/m^3]	2.269
Formelmasse [g/mol]	140.51	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [\AA]	0.71073
Raumgruppe	$P2_1/c$	Detektorabstand [mm]	60.0
a [\AA]	8.6428(11)		
b [\AA]	9.1011(11)	ω - Inkrement	0.3°
c [\AA]	11.2621(15)	T [K]	123
β [$^\circ$]	111.804(2)	$F(000)$	528
V [\AA^3]	822.49(19)	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	11.923
Z	8	θ - Bereich	2.54 bis 28.00°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	9607	θ_{max}	28.00
Zahl der unabhängigen Reflexe	1927	h	-11 bis 11
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1698	k	-11 bis 11
R_{int}	0.0473	l	-14 bis 14
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0225P)^2 + 6.5200P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0669	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.1175	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000
S (alle Daten)	1.299	$\Delta\rho_{\text{max}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	1.503
Zahl der unabhängigen Reflexe	1927	$\Delta\rho_{\text{min}}$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	-0.539
Parameter / Restraints	105 / 0		

Tabelle 41: Kristallographische Daten von $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$

Eine Absorptionskorrektur des Datensatzes und ein Mitteln äquivalenter Reflexe wurde im Anschluss an die Datensammlung mit SADABS in der Lauegruppe $2/m$ durchgeführt. Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und verfeinert, wobei

alle Nichtwasserstoffatome anisotrop und alle Wasserstoffatome isotrop beschrieben wurden. Mit den Programmen ADSYMM und KPLOT konnte keine zusätzliche Symmetrie gefunden werden.

3.4.5.2 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen $4e$ -Lage der Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit liegen je zwei symmetrieunabhängige Natrium- und Rubidiumionen und vier symmetrieabhängige Amidanionen vor, was aufgrund der Lagenmultiplizität zu acht Formeleinheiten pro Elementarzelle führt. Beide Natriumionen sind tetraedrisch von Amidionen umgeben, die Na–N-Abstände liegen in einem Bereich um 2.4 Å herum (Abbildung 110). Die Tetraeder um Na(1) und Na(2) herum sind untereinander über eine gemeinsame Ecke verknüpft. Zudem ist jedes der beiden Natriumionen noch mit seinen Symmetrieäquivalenten über zwei Amidionen verbunden, was einer Kantenverknüpfung der zugehörigen Tetraeder entspricht.

Die Koordinationszahl von Rubidiumion(1) ist acht, seine Koordinationssphäre kann als ein an den Viererflächen zweifach überkapptes Dreiecksprisma angesehen werden. Die Koordinationssphäre von Rb(2) ist ebenfalls trigonal prismatisch, allerdings nur einfach überkappt, so dass sich eine Koordinationszahl von sieben ergibt. Die beiden trigonalen Prismen sind über die Dreiecksflächen verknüpft, die resultierenden unendlichen Prismenstränge parallel der a -Achse sind wiederum untereinander verknüpft, so dass sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet.

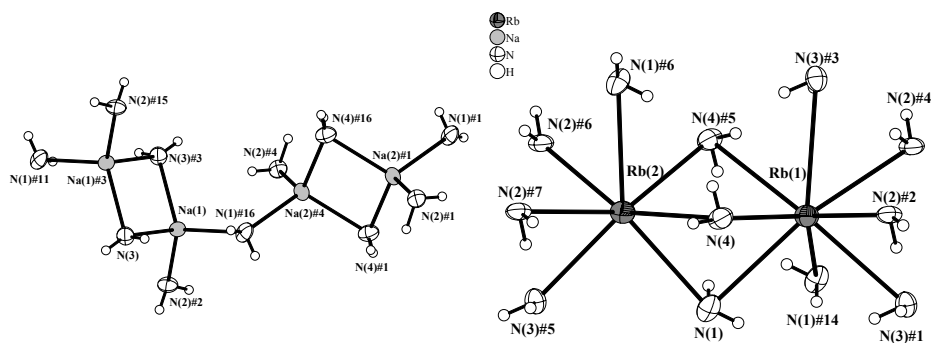


Abbildung 110 zeigt die Koordinationsphären von Na(1), Na(2), Rb(1) und Rb(2) sowie deren Verknüpfung untereinander durch Amidionen in NaRb(NH₂)₂. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; #2 $-x+1, -y, -z+1$; #3 $-x+2, -y, -z+2$; #4 $x+1, -y+1/2, z+1/2$; #5 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; #6 $x, -y+1/2, z+1/2$; #7 $-x, -y, -z+1$;

#8 $x-1, -y+1/2, z-1/2$; #9 $x-1, y, z$; #10 $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; #11 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #12 $x+1, y, z$;
 #13 $x, -y+1/2, z-1/2$; #14 $1-x, 1-y, 1-z$; #15 $1+x, y, 1+z$; #16 $1+x, 1/2-y, 1/2+z$;

Abbildung 111 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die bc -Ebene und veranschaulicht die komplexe Verknüpfung der Kationen durch die Amidanionen.

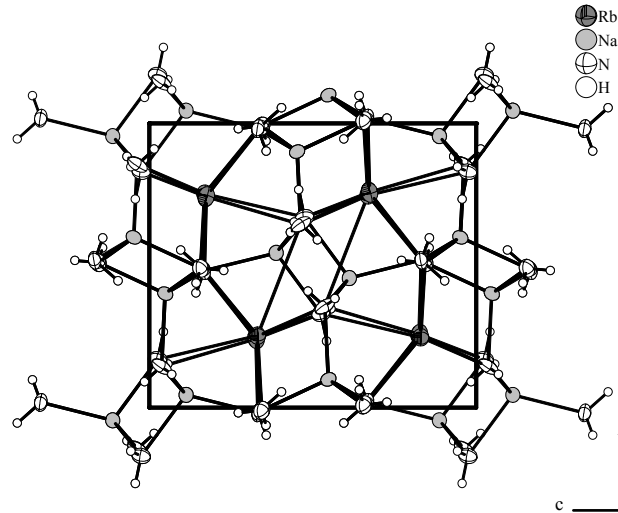


Abbildung 111: Projektion der Elementarzelle von $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$ auf die bc -Ebene.
 Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4.6 Synthese und Charakterisierung von $\text{CsLi}(\text{NH}_2)_2$

Das Cäsiumlithiumdiamid wurde von Frau Panda als Nebenprodukt der Reaktion von $\text{Li}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ mit Cäsium in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Ein geeignetes Exemplar wurde röntgenographisch untersucht, als mögliche Laueklassen ergaben sich $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$ und $6/mmm$ mit sehr ähnlichen internen R -Werten von 0.136, 0.136, 0.137 und 0.138. Die Auslöschungsbedingungen für eine primitive trigonale beziehungsweise hexagonale Zelle deuteten auf eine 3_1 -, 3_2 -, 6_2 - oder 6_4 -Schraubenachse hin, was als mögliche Raumgruppen $P3_1$, $P3_2$, $P3_121$, $P3_221$, $P3_112$, $P3_212$, $P6_2$, $P6_4$, $P6_222$ und $P6_422$ liefert. Hinzu kommt, dass $|E^2 - 1| = 0.583$, so dass eine meroedrische Verzwillingung nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Eine Strukturlösung und Verfeinerung ist in allen Raumgruppen gut möglich, jedoch zeigen Symmetriesuchroutinen in den Programmen PLATON und KPLLOT stets $P6_222$ und $P6_422$ sowie deren maximale nicht-isomorphen Untergruppen $P3_221$, $P3_212$ und $P3_121$ und $P3_112$ als bestmögliche Beschreibungen an. Durch Betrachten des Flack-Parameters kann schnell die absolute Struktur bestimmt werden, so dass als mögliche Raumgruppen nur noch $P6_422$ und seine maximal nicht-isomorphen Untergruppen $P3_121$ und $P3_112$ verbleiben. Eine Suche nach zusätzlicher Symmetrie in den letzten beiden Raumgruppen führt immer zu $P6_422$.

Die Verbindung wurde bereits in der Literatur beschrieben, als Raumgruppe wurde dort $P6_222$ gewählt, jedoch ist kein Flack-Parameter angegeben.^[202]

Hier hat man folglich die Möglichkeit, die Struktur entweder als Zwilling oder in der Symmetrie der höheren Raumgruppe zu beschreiben.

So erhält man nach Absorptionskorrektur mit SADABS in der Laueklasse $6/mmm$, anisotroper Verfeinerung, Wichtung, Berücksichtigung der Extinktion, Lokalisation der H-Atome sowie nach Anwendung des Zwillingsgesetzes in den trigonalen Raumgruppen folgende Gütewerte:

Raumgruppe	R_1 (alle Daten)	wR_2 (alle Daten)	S (alle Daten)	Flack-Parameter
$P3_121$	0.0170	0.0428	1.196	-0.02(12)
$P3_112$	0.0256	0.0675	1.137	-0.14(18)
$P6_422$	0.0230	0.0673	1.361	-0.1(2)

Wie man bereits an den R -Werten erkennen kann, lässt sich die Struktur am besten in der Raumgruppe $P3_121$ beschreiben, denn in der Raumgruppe $P6_422$ lassen sich zum einen die Wasserstoffatome nicht vernünftig lokalisieren und zum anderen ist

$U(eq)$ des Lithiumions 57(3) wohingegen die von N(1) und Cs(1) nur 14(1) beziehungsweise 15(1) betragen. In ersterer Raumgruppe sind die Werte von $U(eq)$ für Cs(1), N(1) und Li(1) nahezu gleich mit 15(1), 15(1) und 14(1).

Auf eine Strukturbeschreibung wird verzichtet, da die Verbindung bereits bekannt ist.^[202]

3.4.7 Diskussion

Aus dem Voranstehenden wird deutlich, dass eine Vielzahl von Amiden und Amid-Ammoniakaten in einfacher Weise aus flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen zugänglich sind. Einzig die Darstellung phasenreiner Proben ist mit den beschrittenen Wegen über Hydro-*closo*-borate unmöglich.

Es sollte aber gelingen, diese Amide aus flüssigem Ammoniak rein darzustellen und eingehender mit spektroskopischen Methoden zu charakterisieren, wobei dann auch besonderes Augenmerk auf Wasserstoffbrückenbindungen gelegt werden kann. Weiterhin bietet sich bei diesen relativ stabilen, gut kristallisierenden Verbindungen die Neutronenstreuung zu Bestimmung der Wasserstoff- beziehungsweise Deuteriumatompositionen und gegebenenfalls der Wasserstoffbrückenbindungsdynamik an.

Da diese Systeme bisher recht kleine Elementarzellen hatten, ist es heute aufgrund der hohen Rechenleistung moderner Computersysteme quasi problemlos möglich, die entstandenen Wasserstoffbrückenbindungssysteme auch unter Berücksichtigung der Periodizität des Festkörpers quantenmechanisch zu analysieren (periodic boundary conditions). Eine entsprechende Kooperation mit Herrn Professor Dr. Schütz hat bereits begonnen.

Durch geeignete Wahl der Anionen konnten bereits die kationischen N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen recht ausführlich untersucht werden, was zum Beispiel in den kationischen Komplexen $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3]^+$ und $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{13}]^+$ gezeigt werden konnte.^[213-215]

Folglich sollte es hier durch geeignete Wahl der Kationen möglich sein, die anionische Seite der N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen zu erforschen, was zu Anionen wie $[\text{NH}_2(\text{NH}_3)_4]^-$, $[\text{NH}_2(\text{NH}_3)_3]^-$, $[\text{NH}_2(\text{NH}_3)_2]^-$ und $[\text{NH}_2(\text{NH}_3)]^-$ als einfachste Verbindungen führen sollte. Hierzu wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt, welche mittels Kronenether und Kryptanden großvolumige Alkalimetallkationkomplexe ergeben sollen. In den Versuchen wurde Platin(II)chlorid als Katalysator der Amidbildung zugesetzt, welcher jedoch nicht die Amidbildung, sondern die Zersetzung der Kronenether und Kryptanden katalysierte. Die Ergebnisse sind im Abschnitt Nebenprodukte gezeigt. Leider haben Ansätze, in denen lediglich Alkalimetall, Kryptand oder Kronenether, sowie Ammoniak vorliegen, bis zur Fertigstellung dieser Arbeit noch keine Kristalle geliefert.

3.5 Nebenprodukte

Bei den durchgeführten Reaktionen kam es ab und an zu unerwarteten Produkten, welche sich nicht unter die oberen Punkte einordnen lassen und so hier zusammengefasst werden.

3.5.1 Diammoniumbis(pentamminnatrium)digermaniumhexaselenat-

Ammoniak(1/4) $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

In mit Dinatriumgermaniumtrisenid Na_2GeSe_3 gesättigtes, flüssiges Ammoniak wurde drei Stunden lang ein kräftiger PH_3 -Strom eingeleitet, worauf sich die anfangs orange, gesättigte Lösung weißlich trübte. Nach eintägiger Lagerung bei -38°C lag eine klare, orange, gesättigte Lösung vor, aus der nach 20 Tagen transparente, orange, plättchenförmige Kristalle isoliert und eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall vorgenommen werden konnte.

3.5.1.1 Röntgenographische Charakterisierung

In Tabelle 42 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_6\text{N}_{16}\text{H}_{50}$	$\rho_c [\text{Mg/m}^3]$	1,841
Formelmasse [g/mol]	939,48	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	monoklin	Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	Detektorabstand [mm]	50
a [Å]	11,9215(9)	φ - Bereich	0 bis 360°
b [Å]	11,2359(9)	φ - Inkrement	$0,8^\circ$
c [Å]	24,915(2)	T [K]	123
β [°]	96,279(9)	$F(000)$	1728
V [Å ³]	3317,3(5)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	8,439
Z	4	θ - Bereich	2,45 bis $30,32^\circ$
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	69427	θ_{max}	$30,32^\circ$
Zahl der unabhängigen Reflexe	9882	h	-16 bis 16
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7040	k	-15 bis 15
R_{int}	0,1499	l	-35 bis 35
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0,0852P)^2 + 0,0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0,0748	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,1339	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,001
S	0,935	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{eÅ}^{-3}]$	1,343
Zahl der unabhängigen Reflexe	9882	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{eÅ}^{-3}]$	-1,847
Parameter / Restraints	245 / 0		

Tabelle 42: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

Die Auslöschungsbedingungen deuteten auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin, wegen des relativ großen internen R-Wertes wurden diese zusätzlich mit den Programmen PLATON^[33] (SPGRfromEX) und XPREP^[173] überprüft. Nach Lösung und isotroper Verfeinerung der Kristallstruktur wurden mit den Programmen PLATON^[33] (ADDSYM) und KPLOT^[107] Symmetriebeziehungen zwischen den Nichtwasserstoffatomen der Elementarzelle ermittelt, die Raumgruppe $P2_1/c$ konnte jedoch nur bestätigt werden. Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm PLATON^[33] (DELrefABS).

Anschließend wurden die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben. Aufgrund der Qualität des Datensatzes und der Anwesenheit von Schweratomen konnten nicht alle Wasserstoffatome durch Differenzfouriersynthese eindeutig lokalisiert werden, worauf auf deren Einzeichnung verzichtet wurde. Mittels eines Reitermodells wurden die Positionen der Wasserstoffatome in den Pentamminnatriumkomplexen ermittelt und isotrop verfeinert.

3.5.1.2 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit liegt das Digermaniumhexaselenatanion $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$ vor, welches formal aus zwei kantenverknüpften Germaniumtetraselenatanionen GeSe_4^{4-} aufgebaut ist (Abbildung 112). Für die tetraederverknüpfenden Ge–Se–Ge-Bindungen liegen die Ge–Se-Bindungslängen zwischen 2.4227(7) und 2.4285(7) Å, die Bindungswinkel betragen 85.26(2) beziehungsweise 85.33(2) Å. Endständige Ge–Se-Bindungen haben eine Länge zwischen 2.3026(7) und 2.3172(7) Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 110 und 115° und können Tabelle 43 entnommen werden. Die Natriumkationen werden verzerrt tetragonal pyramidal von Ammoniakmolekülen koordiniert, der τ -Wert beträgt 0.37 für die Koordination um Na(1) und 0.28 für die um Na(2). Der τ -Werte ist zur Unterscheidung zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Pyramide vorgeschlagen worden. Für $\tau = 0$ ergibt sich eine quadratische Pyramide, für $\tau = 1$ eine trigonale Bipyramide.^[216]

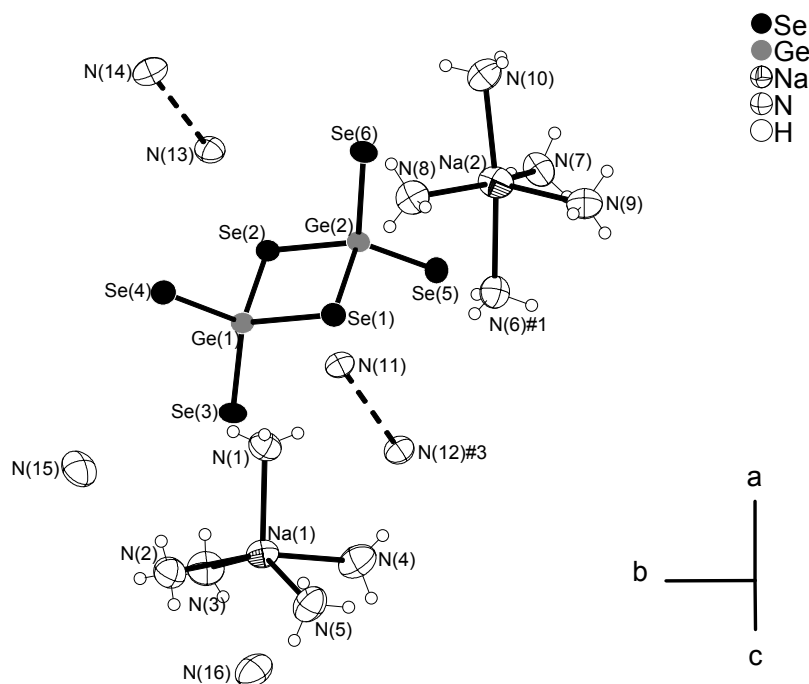


Abbildung 112: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, y-1, z$; #3 $-x, -y+1, -z$

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Se(1)–Ge(1)	2.4227(7)	Se(6)–Ge(2)	2.3026(7)	Na(2)–N(8)	2.445(6)
Se(1)–Ge(2)	2.4262(7)	Na(1)–N(1)	2.477(6)	Na(2)–N(10)	2.496(6)
Se(2)–Ge(1)	2.4235(7)	Na(1)–N(4)	2.486(7)	Na(2)–N(9)	2.511(6)
Se(2)–Ge(2)	2.4285(7)	Na(1)–N(2)	2.515(6)	Na(2)–N(6)#1	2.642(6)
Se(3)–Ge(1)	2.3104(7)	Na(1)–N(5)	2.519(6)	N(6)–Na(2)#2	2.642(6)
Se(4)–Ge(1)	2.3086(7)	Na(1)–N(3)	2.524(6)	N(11)–N(12)#3	2.857(6)
Se(5)–Ge(2)	2.3172(7)	Na(2)–N(7)	2.411(5)	N(13)–N(14)	2.876(7)
Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]	Winkel	Bindungswinkel [°]
Ge(1)–Se(1)–Ge(2)	85.33(2)	Se(5)–Ge(2)–Se(2)	110.99(2)	N(5)–Na(1)–N(3)	144.9(2)
Ge(1)–Se(2)–Ge(2)	85.26(2)	Se(1)–Ge(2)–Se(2)	94.59(2)	N(7)–Na(2)–N(8)	152.3(2)
Se(4)–Ge(1)–Se(3)	115.20(3)	N(1)–Na(1)–N(4)	93.9(2)	N(7)–Na(2)–N(10)	90.2(2)
Se(4)–Ge(1)–Se(1)	112.89(3)	N(1)–Na(1)–N(2)	99.8(2)	N(8)–Na(2)–N(10)	90.1(2)
Se(3)–Ge(1)–Se(1)	111.42(3)	N(4)–Na(1)–N(2)	166.0(2)	N(7)–Na(2)–N(9)	101.2(2)
Se(4)–Ge(1)–Se(2)	110.42(3)	N(1)–Na(1)–N(5)	114.7(2)	N(8)–Na(2)–N(9)	105.73(19)
Se(3)–Ge(1)–Se(2)	110.27(2)	N(4)–Na(1)–N(5)	87.6(2)	N(10)–Na(2)–N(9)	103.2(2)
Se(1)–Ge(1)–Se(2)	94.81(2)	N(2)–Na(1)–N(5)	84.2(2)	N(7)–Na(2)–N(6)#1	81.47(19)
Se(6)–Ge(2)–Se(5)	117.33(3)	N(1)–Na(1)–N(3)	100.28(19)	N(8)–Na(2)–N(6)#1	92.10(19)
Se(6)–Ge(2)–Se(1)	109.69(3)	N(4)–Na(1)–N(3)	92.4(2)	N(10)–Na(2)–N(6)#1	166.1(2)
Se(5)–Ge(2)–Se(1)	111.98(3)	N(2)–Na(1)–N(3)	87.8(2)	N(9)–Na(2)–N(6)#1	89.36(18)
Se(6)–Ge(2)–Se(2)	109.93(3)				

Tabelle 43: Bindungslängen und –winkel zu Abbildung 112. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x, y-1, z$; #2 $x, y+1, z$; #3 $-x, -y+1, -z$

Des Weiteren liegen zwei N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen in der asymmetrischen Einheit vor, welche sich durch kurze N(11)–N(12)#3- beziehungsweise N(13)–N(14)-Abstände (2.857(6) beziehungsweise 2.876(7) Å) bemerkbar machen. An diesen beiden Einheiten könnten auch die beiden Ammoniumionen beteiligt sein, so liegt N(11) lediglich circa 3.5 Å von Se(2), Se(3), Se(5) beziehungsweise N(13) ebenso nur etwa 3.5 Å von Se(4) und Se(6) entfernt. Daher sind N(11) und N(13) von je fünf Selenatomen und von je einem Stickstoffatom N(12) beziehungsweise N(14) umgeben.

In der Struktur resultieren unendliche Stränge von $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten entlang der a -Achse, welche über Ammoniakmoleküle beziehungsweise Ammoniumionen verknüpft sind (Abbildung 113).

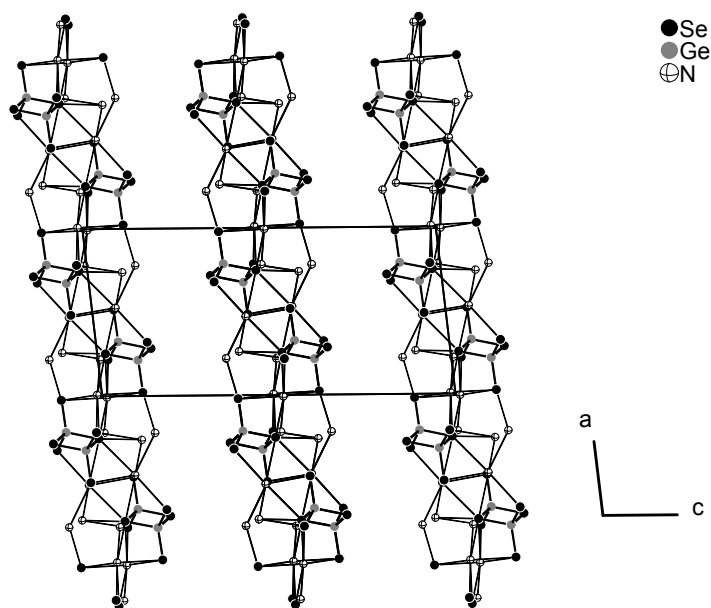


Abbildung 113: Projektion auf die ac -Ebene von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$; Stränge von über Ammoniumionen beziehungsweise Ammoniakmoleküle verknüpfte Ge_2Se_6^- -Einheiten; freie Ammoniakmoleküle und Pentamminnatriumkomplexe sind nicht gezeigt.

Der Kristallammoniak und die Pentamminnatriumionen besetzen dann die Plätze zwischen den Strängen (Abbildung 114).

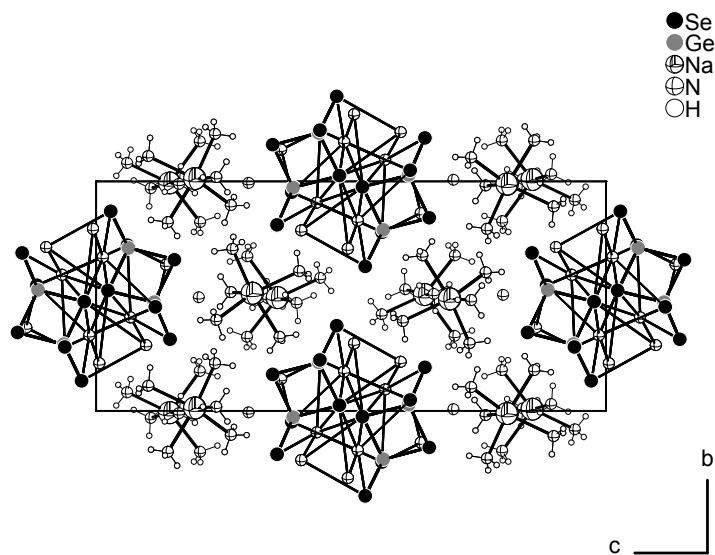


Abbildung 114: Projektion auf die bc -Ebene von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$.

3.5.2 Synthese von $\text{Rb(18C6)BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Eigentliches Syntheseziel der Umsetzung des Oxidationsmittels Triphenylbismuth(III) mit Rubidiumphosphid(4/6) und 18C6 in flüssigem Ammoniak war die Darstellung eines neuen Poly- oder Hydrogenpolyphosphids. Über die Struktur von $\text{Rb(18C6)BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ wird in Frau Wieslers Dissertation gesondert berichtet werden.

3.5.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{CsCp}^* \cdot \text{NH}_3$

Die Verbindung wurde aus 583 mg Cäsium (4.3 mmol) und 100 mg Cp^*FeP_5 (0.3 mmol) in flüssigem Ammoniak nach etwa zehnmonatiger Lagerung bei -40°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklin primitiven Kristallsystem mit den Gitterparametern ($T = 123\text{K}$) $a = 15.342(3) \text{ \AA}$, $b = 6.8637(14) \text{ \AA}$, $c = 11.523(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.77(3)^\circ$, $V = 1155.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Es wurde nur ein sehr begrenzter Datensatz aufgenommen, das Reflex/Parameter-Verhältnis ist deutlich kleiner als zehn. Die Residualwerte betragen: $R_{\text{int}} = 0.0306$, $R(\sigma) = 0.0167$, R_I (alle Daten) = 0.0342, wR_2 (alle Daten) = 0.0754. Das Cäsiumkation wird von zwei Cp^{*-} -Anionen und einem Ammoniakmolekül koordiniert, es bilden sich dadurch eindimensional-unendliche Stränge parallel zur c -Achse aus (Abbildung 115).

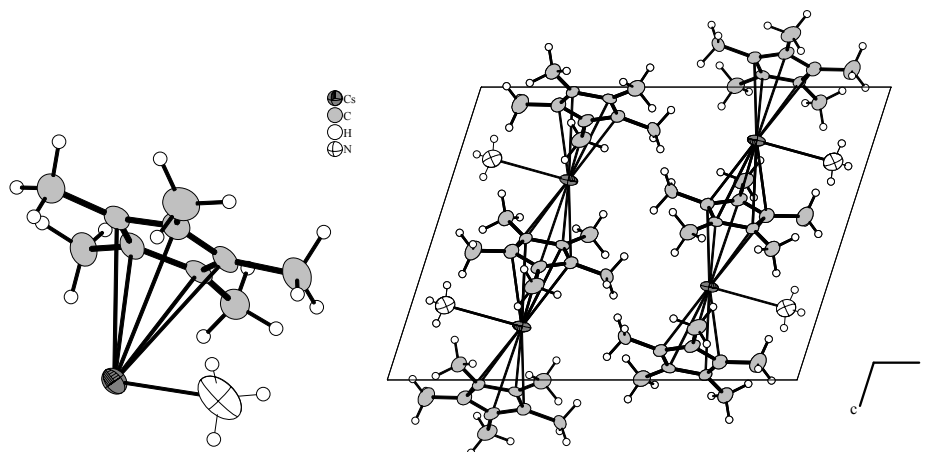


Abbildung 115: Links ist eine Projektion des $\text{CsCp}^* \cdot \text{NH}_3$ -Moleküls gezeigt, rechts eine Projektion der Elementarzelle auf die ac -Ebene, welche die eindimensional-unendlichen $[\text{CsCp}^* \cdot \text{NH}_3]$ -Stränge parallel der c -Achse zeigt. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.5.4 Synthese und Charakterisierung von $\text{Rb}_3[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_5)](\text{NH}_2) \cdot 7\text{NH}_3$

Die Verbindung wurde aus Rubidium, einer Spatelspitze Platin(II)chlorid und 2,2,2-crypt in flüssigem Ammoniak dargestellt. Eigentliches Ziel war die Synthese eines Rubidiumamids, beziehungsweise eines Ammoniakats, bei welchem das Rubidium vom Kryptanden komplexiert wird. Platin(II)chlorid sollte eigentlich die Amidbildung katalysieren, es katalysiert jedoch die Zersetzung des Kryptanden und – wie unten gezeigt werden wird – auch die Zersetzung von Kronenethern. Die Verbindung kristallisiert im monoklin primitiven Kristallsystem mit den Gitterparametern ($T = 123\text{K}$) $a = 10.9245(8) \text{ \AA}$, $b = 10.6674(6) \text{ \AA}$, $c = 24.291(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.80(1)^\circ$, $V = 2789.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Residual-Werte betragen: $R_{\text{int}} = 0.0428$, $R(\sigma) = 0.0891$, R_I (alle Daten) = 0.0643, wR_2 (alle Daten) = 0.0706.

Es wurde nur ein sehr unvollständiger Datensatz gesammelt. Abbildung 116 zeigt einen Strukturausschnitt. Das Amidion bildet zusätzlich zu seiner Koordination an ein Rubidiumkation eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Ammoniakmolekül aus – es wirkt als Akzeptor. Der N–N-Abstand beträgt circa 3.52 \AA , der N \cdots H-Abstand ist circa 2.64 \AA , der Winkel beträgt etwa 161.5° . Als weiteres Anion liegt das $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]^{3-}$ -Molekül vor.

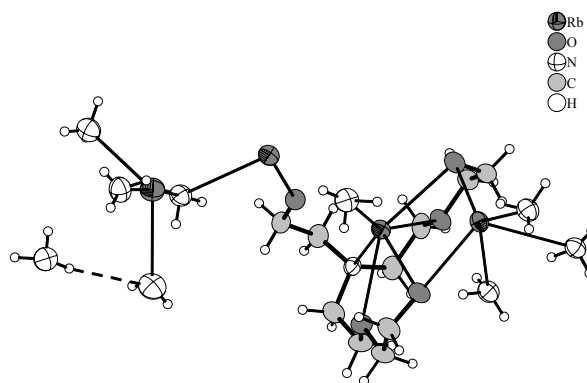


Abbildung 116: Eine Projektion der in der asymmetrischen Einheit von $\text{Rb}_3[\text{Rb}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_5)](\text{NH}_2) \cdot 7\text{NH}_3$ vorliegenden Spezies. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.5.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{K}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$

Die Verbindung wurde aus Kalium, einer Spatelspitze PtCl_2 und 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak erhalten. Eigentliches Ziel war die Darstellung eines Kaliumamids, beziehungsweise eines Ammoniakats davon, in welchem die Kaliumionen vom Kronenether komplexiert werden. Die Verbindung kristallisiert triklinin primitiv in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern ($T=123\text{K}$) $a = 7.1417(14) \text{ \AA}$, $b = 7.2068(14) \text{ \AA}$, $c = 8.9257(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.86(3)^\circ$, $\beta = 96.99(3)^\circ$, $\gamma = 118.83(3)^\circ$, $V = 365.91(13) \text{ \AA}^3$, $Z=2$. Es wurde nur ein recht unvollständiger Datensatz aufgenommen. Abbildung 117 zeigt eine Projektion der asymmetrischen Einheit.

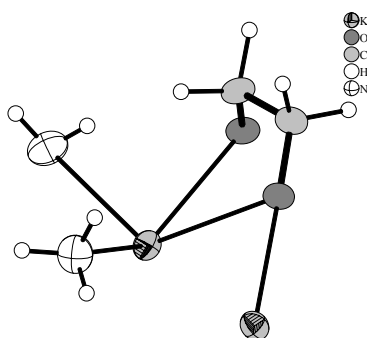


Abbildung 117: Eine Projektion der asymmetrischen Einheit von $\text{K}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$.

3.5.6 Synthese und Charakterisierung von $\text{LiCp} \cdot 5\text{NH}_3$

Die Verbindung wurde von Herrn Dr. Reil aus Lithium und Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak gewonnen und röntgenographisch untersucht, wobei sich kristallographische Probleme ergaben, die jetzt erst gelöst, beziehungsweise mit einem Modell gut beschrieben werden konnten.

3.5.6.1 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 44 enthält wichtige kristallographische Daten zu dieser Verbindung.

Kristalldaten			
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_2\text{LiN}_5$	$\rho_c [\text{Mg/m}^3]$	0.978
Formelmasse [g/mol]	157.20	Röntgenlichtquelle	graphitmono-chromatisierte MoK_α - Strahlung
Kristallsystem	orthorhombisch	Wellenlänge [Å]	0.71073
Raumgruppe	$Pba\ 2$	Detektorabstand [mm]	70.0
a [Å]	6.8825(4)	φ - Bereich	0 bis 160°
b [Å]	24.5895(15)	φ - Inkrement	0.8°
c [Å]	6.3102(3)	T [K]	123
β [°]	90	$F(000)$	352
V [Å ³]	1067.92(10)	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.064
Z	4	θ - Bereich	3.07 bis 25.93°
Datensammlung			
Gemessene Reflexe	2062	θ_{max}	25.93
Zahl der unabhängigen Reflexe	1139	h	0 bis 8
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	910	k	0 bis 30
R_{int}	0.0218	l	-7 bis 7
Verfeinerung			
Verfeinerung gegen F^2		$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0.0340P)^2 + 0.0000P)$	
$R(F)$ (alle Daten)	0.0421	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0.0728	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.000
S (alle Daten)	0.906	$\Delta\rho_{\text{max}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.158
Zahl der unabhängigen Reflexe	1139	$\Delta\rho_{\text{min}} [\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	-0.112
Parameter / Restraints	205 / 1	Flack-Parameter x	1(3)

Tabelle 44: Kristallographische Daten zu $\text{LiCp} \cdot 5\text{NH}_3$.

Zellbestimmungsroutinen lieferten eine primitive, orthorhombische Zelle mit einem internen R -Wert von 0.056. Da $|E^2 - 1| = 0.724$ ist und somit sehr nahe am für nicht-zentrosymmetrische Strukturen erwarteten Wert von 0.736 liegt, kann man mit aller gebotenen Vorsicht davon ausgehen, dass die Struktur nicht-zentrosymmetrisch ist. Als mögliche Raumgruppen ergeben sich $Pbam$ und $Pba2$, wobei somit letztere gewählt wurde. Die Struktur konnte in dieser Raumgruppe mit direkten Methoden in SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 verfeinert werden, wobei eine Bestimmung der absoluten Struktur aufgrund des für Molybdänstrahlung zu geringen anomalen

Streuanteils nicht möglich war, so dass Friedelpaare gemittelt wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde mit X-Red / X-Shape durchgeführt. Um die Wahl der Raumgruppe zu verifizieren, wurden die Symmetriebeziehungen der Nichtwasserstoffatome mit den Programmen PLATON und KPLOT überprüft.

3.5.6.2 Strukturbeschreibung

Lediglich die Stickstoffatome N(5) und N(6) liegen auf speziellen *2a*- und *2b*-Lagen der Raumgruppe *Pba*2, alle anderen Atome liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Position 4*c*. Als Anion liegt das Cyclopentadienidanion $C_5H_5^-$ (Cp^-) vor. Die C–C- sowie die C–H-Bindungslängen liegen in einem Bereich eng um 1.39 beziehungsweise 0.9 Å, genaue Werte können der Bildunterschrift zu Abbildung 118 entnommen werden. Die C–C–C-Bindungswinkel liegen nahe an 108°, die C–C–H-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 124.5(2) bis 127(2)°. Sowohl die Kohlenstoff- als auch die Wasserstoffatome liegen innerhalb der Standardabweichungen in je einer gemeinsamen Ebene.

Als Gegenionen finden sich zwei Lithiumionen Li(1) und Li(2), welche bei Verfeinerung mit voller Besetzung der 4*c*-Lage zu große, anisotrope thermische Auslenkungsparameter besitzen. Koppelt man deren Besetzungen aneinander und verfeinert, so ergibt sich eine Besetzung von fast 0.5 für jede Position, was zudem in guten anisotropen Auslenkungsparametern, viel niedrigeren *R*-Werten und zum Verschwinden des Ladungsproblems führt. Jedes Lithiumion ist tetraedrisch von Ammoniakmolekülen umgeben. Über das gemeinsame Stickstoffatom N(3) werden die beiden Li(1) und Li(2) enthaltenden Tetraeder über Ecke verknüpft (Abbildung 118). Die Stickstoffatome N(2), N(2)#1, N(5) und N(6) gehen jeweils eine Eckenverknüpfung mit weiteren Lithiumtetraamineinheiten ein, was zur Ausbildung einer zweidimensional-unendlichen Schicht parallel der *ab*-Ebene führt (Abbildung 119). Am Stickstoffatom N(3) werden ohne Schwierigkeiten vier Wasserstoffatome gefunden, so dass H(3C) und H(3D) nur halb besetzt sein dürfen, was wiederum in besseren Auslenkungsparametern und *R*-Werten resultiert.

Ist also Li(1) voll besetzt und Li(2) nicht vorhanden, so ist H(3C) voll besetzt und H(3D) nicht vorhanden und *vice versa*. Gleiches gilt für die Wasserstoffatome an N(2), N(2)#1, N(5) und N(6): Ist Li(2) vorhanden und Li(1) nicht, so darf H(3C), H(5B) und H(6B) nicht besetzt sein und umgekehrt. Die Abbildungen zeigen also lediglich ein gemittelttes Bild und es stellt sich die Frage, wodurch die Geometrie des

Tetraamminetetraeders erhalten bleibt, obwohl kein Lithiumion in seiner Mitte sitzt. Diese Frage kann durch Wasserstoffbrückenbindungen beantwortet werden, welche in Abbildung 118 gezeigt sind.

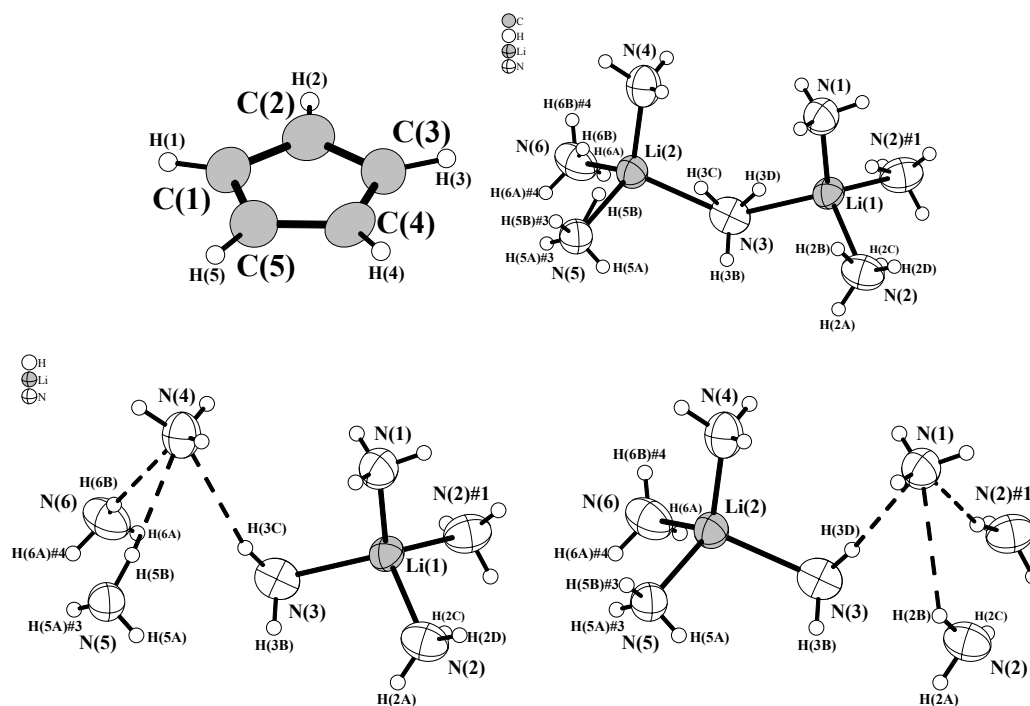


Abbildung 118 zeigt eine Projektion der Struktur des Cyclopentadienid-anions $C_5H_5^-$ in $LiCp \cdot 5NH_3$ (oben links), die gemittelte Struktur der $[Li(NH_3)_4 \cdot 3NH_3]^+$ -Einheit (oben rechts), sowie das zur Beschreibung der Besetzung vorgeschlagene Modell (unten links und unten rechts).

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)–C(5) 1.385(3), C(1)–C(2) 1.396(4), C(1)–H(1) 0.94(3), C(2)–C(3) 1.394(3), C(2)–H(2) 0.89(4), C(3)–C(4) 1.384(3), C(3)–H(3) 0.95(3), C(4)–C(5) 1.395(3), C(4)–H(4) 0.83(3), C(5)–H(5) 0.90(3), Li(1)–N(1) 1.995(8), Li(1)–N(2) 2.138(7), Li(1)–N(3) 2.170(7), Li(1)–N(2)#1 2.180(7), Li(2)–N(3) 2.183(7), Li(2)–N(4) 1.923(8), Li(2)–N(5) 2.124(7), Li(2)–N(6) 2.216(7), N(1)–H(1A) 0.88(3), N(1)–H(1B) 0.90(3), N(1)–H(1C) 0.87(3), N(2)–H(2A) 0.89(4), N(2)–H(2B) 0.89(6), N(2)–H(2C) 0.85(6), N(2)–H(2D) 1.00(8), N(3)–H(3A) 0.91(3), N(3)–H(3B) 0.93(3), N(3)–H(3C) 0.90(6), N(3)–H(3D) 0.90(6), N(4)–H(4A) 0.92(3), N(4)–H(4B) 0.84(3), N(4)–H(4C) 0.96(3), N(5)–H(5A) 0.81(3), N(5)–H(5B) 0.97(6), N(6)–H(6A) 0.88(3), N(6)–H(6B) 0.83(6). Längen [Å] und Winkel [°] der

Wasserstoffbrückenbindungen (D = Donor, A = Akzeptor): N(2)–H(2B)⋯N(1): D–H 0.89(6), H⋯A 2.74(5), D⋯A 3.240(3), <(DHA) 117(4); N(3)–H(3D)⋯N(1): D–H 0.90(6), H⋯A 2.50(6), D⋯A 3.383(4), <(DHA) 168(4); N(3)–H(3C)⋯N(4): D–H 0.90(6), H⋯A 2.48(7), D⋯A 3.346(4), <(DHA) 163(5); N(5)–H(5B)⋯N(4): D–H 0.97(6), H⋯A 2.38(6), D⋯A 3.337(3), <(DHA) 169(4); N(6)–H(6B)⋯N(4): D–H 0.83(6), H⋯A 2.61(6), D⋯A 3.394(4), <(DHA) 157(5).

Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $x-0.5, 0.5+y, z$; #3 $2-x, -y, z$; #4 $1-x, -y, z$.

Durch die Tetraederverknüpfungen entsteht ein zweidimensional-unendliches ${}^2[\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot 3\text{NH}_3]^+$ -Netzwerk, welches in Abbildung 119 gezeigt ist. Die Hohlräume des Netzes werden von Cyclopentadienidanionen besetzt, so dass die zweidimensional-unendlichen Schichten von diesen Anionen separiert werden. Des Weiteren zeigt Abbildung 119 eine Projektion der Elementarzelle auf die *bc*-Ebene, in der die polare Achse der Raumgruppe gut erkannt werden kann.

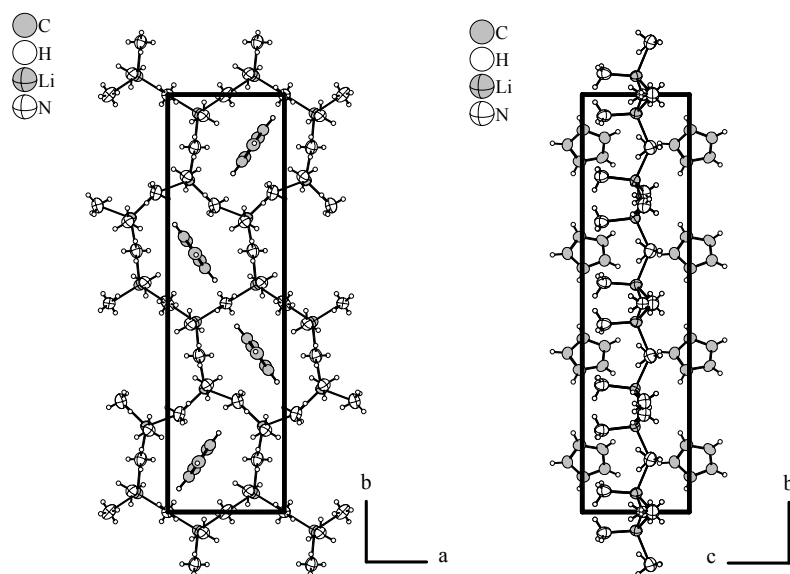


Abbildung 119 zeigt Projektionen der Elementarzelle von $\text{LiCp} \cdot 5\text{NH}_3$ auf die *ab*- und *bc*-Ebene. Man erkennt die zweidimensional-unendliche Schicht parallel zur *ab*-Ebene, welche sich durch die Eckenverknüpfung der eckenverknüpften $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot 3\text{NH}_3]^+$ -Tetraeder ergibt. Schwingungsellipsoide gezeichnet mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4 Theoretischer Teil

Um detailreichere Erkenntnisse über (Hydrogen)Polyphosphide und Hydro-*closo*-borate zu gewinnen, wurden quantenchemische *ab initio* – Rechnungen durchgeführt, die Aufschluss über deren prinzipielle Stabilität, Bindungslängen, Bindungsordnung, chemische Verschiebung, gegebenenfalls aromatischen Charakter und deren Elektronenlokalisierungsfunktion ELF geben sollten. Im Folgenden werden diese Ergebnisse zusammengefasst.

4.1 Verwendete Programme

4.1.1 Ab-initio Rechnungen: Gaussian03 (Revision C.02)

Für alle *ab initio*-Rechnungen wurde das kommerziell erhältliche Gaussian03 verwendet.^[217]

4.1.2 Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion: TOPMOD

Die Elektronenlokalisierungsfunktion wurde mit der aus Gaussian03 erhaltenen Wellenfunktion mit dem TOPMOD-Programmpaket berechnet.^[218;219] Bei der Integration über Bassins wurde durchgehend eine Auflösung von 0.1 Å oder besser eingesetzt. Es ist darauf zu achten, dass die Summe der Elektronenpopulation die Gesamtzahl der Elektronen möglichst genau ergeben muss, das Programm gibt eine Warnung aus, sollte dies nicht erfüllt sein. Ansonsten muss die Integrationsbox vergrößert werden. Ein „how-to“ findet sich unter 7.2.

4.1.3 Visualisierungsprogramme: MOLDEN, MOLEKEL

Atom- und Molekülorbitale sowie Schwingungsfrequenzen wurden mit MOLDEN dargestellt,^[220] es wurde auch zur Generierung von Z-Matrizen verwendet. MOLEKEL wurde zur Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion eingesetzt.^[221]

4.2 Methoden und Basissätze

Als Hauptmethode wurde die klassische, variationelle Methode nach Hartree-Fock (HF) eingesetzt, welche wegen der Form der Slater-Determinante lediglich Fermi-Korrelation, nicht aber Coulomb-Korrelation berücksichtigt. Voll korrelierte „post-Hartree-Fock“ Methoden wie die Konfigurationswechselwirkung (CI)^[222-224] wurden hier nicht eingesetzt, einige Ergebnisse dieser Methoden wurden bereits in der Diplomarbeit vorgestellt.^[132] Weitere verwendete, nicht-variationelle Methoden waren die Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP^[225] und die Møller-Plesset-Störungsrechnung zur zweiten Ordnung.^[226-230]

Zur Berechnung der anionischen Systeme wurden größtmögliche, routinemäßig verfügbare, in Gaussian03 implementierte Basissätze (siehe Gaussian03 Anleitung) wie zum Beispiel 6-311++G(3df, 3pd) verwendet. Im Falle dieser polyanionischen Systeme ist deren Behandlung mit solch lokalisierten Basissätzen eigentlich nicht zulässig, was sich an positiven Energieeigenwerten der höchsten besetzten Molekülorbitale bemerkbar macht. Um sicherzustellen, dass in Geometrieoptimierungen ein Minimum auf der Potentialhyperfläche erreicht wurde, wurde eine Schwingungsanalyse durchgeführt und diese auf das Nichtvorhandensein imaginärer Einträge in der Hessematrix (negative Eigenfrequenzen) überprüft.

Einzelpunktsgeometrien wurden berechnet, um einerseits die chemische Verschiebung der Spezies nach dem GIAO-^[145;231-233] oder NICS-Kriterium^[234-236] zu ermitteln und um andererseits eine Wellenfunktion beziehungsweise eine Elektronendichte mit röntgenographisch ermittelten Atomabständen und Bindungswinkeln zu erhalten. Zur Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF wurde die Wellenfunktion auf HF-Niveau verwendet.

4.3 Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF – eine Einführung

Die Elektronenlokalisierungsfunktion $ELF^{[219;237-250]}$ wurde im Jahre 1990 von Becke und Edgecombe eingeführt. Sie ist eine Funktion, welche die Effizienz des Pauli-Prinzips an einem gegebenen Punkt des Molekülraumes beschreibt. Ursprünglich wurde die ELF über den Laplace-Operator der Spindichte der Elektronen gleichen Spins abgeleitet, eine alternative Beschreibung der ELF über die lokale kinetische Exzessenergiedichte aufgrund des Pauliprinzips, wurde von Savin gegeben.^[219] Letztere Interpretation gibt der Elektronenlokalisierungsfunktion nicht nur eine tiefere physikalische Bedeutung, sondern erlaubt die Anwendung der ELF auf jede Wellenfunktion, insbesondere der Exakten.

Somit stellt die Elektronenlokalisierungsfunktion $\eta(r)$ eine ausgezeichnete Basis zur Analyse der Wellenfunktion und der chemischen Bindung in Molekülen und Kristallen dar. Die ELF berechnet die Dichte von Elektronen gleichen Spins, also indirekt das Fermi-Loch. Sie ist definiert für Eindeterminantenwellenfunktionen, welche aus Hartree-Fock- oder Kohn-Sham-Orbitalen aufgebaut sein können. Durch Normierung auf das homogene Elektronengas gleicher Dichte kann die Elektronenlokalisierungsfunktion Werte zwischen Null und Eins annehmen, wobei hohe ELF-Werte eine stärkere Lokalisierung von Elektronen antiparallelen Spins als in der Referenz – dem homogenen Elektronengas gleicher Dichte – bedeuten.

Ein ELF-Wert von Eins zeigt eine sehr starke Lokalisierung von Elektronen antiparallelen Spins – also eine starke Lokalisierung von Elektronenpaaren und somit eine chemischen Bindung oder ein freies Elektronenpaar – in einem Molekül an. Es ist deswegen nur eine starke und keine perfekte Lokalisierung, da aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

eine perfekte Lokalisierung unmöglich ist.

Um eine topologische Analyse des molekularen Raumes im Sinne der Baderschen Atoms-in-Molecules-Theorie (AIM) durchzuführen, wurde das Gradientenfeld $\nabla \eta(r)$ in die ELF von Silvi und Savin eingeführt.^[240] Daraus ergeben sich Bassins von Attraktoren, welche nach den Symmetrioperationen der totalsymmetrischen Repräsentation der Punktgruppe des Moleküls transformieren, das

heisst, dass ein Bassin auch ein Ring oder eine Kugel sein kann, wenn das System einer unendlichen Punktgruppe angehört. Für eine detaillierte Darstellung und Ableitung der topologischen Analyse der ELF ziehe man die entsprechende Literatur zu Rate.^[146;240;247;248;250-262]

Aus der topologischen Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion ergeben sich zwei Arten von Bassins. Zum einen die Kernbassins $C(X)$ ($C = \text{core}$, $X = \text{Element}$), welche um Kerne (mit $Z \geq 2$) angeordnet sind, zum anderen die Valenzbassins V ($V = \text{Valenzbassin}$), welche den verbleibenden Raum beanspruchen. Die Kernbassins $C(X)$ geben die innere Schalenstruktur der Atome sehr gut wieder.

Ein Valenzbassin V wird durch seine synaptische Ordnung charakterisiert.^[263] Die synaptische Ordnung ist einfach die Zahl der Kernbassins, mit denen es eine gemeinsame Grenze hat; somit heisst, was man im Lewis-Modell ein freies Elektronenpaar nennt, nun monosynaptisches Valenzbassin, eine X-X-Zweizentrenbindung disynaptisches Valenzbassin, eine Dreizentrenbindung trisynaptisches Valenzbassin, und so fort, wobei über die tatsächliche Anzahl der Elektronen in einem Bassin noch nichts ausgesagt wird. Dies macht die Identifikation von Mehrzentrenbindungen besonders einfach, da die Zählung nicht von Kernen aus gemacht wird, sondern von dem Stück „Elektronenkleber“ zwischen den Kernen.

Eine graphische Darstellung wird durch die Darstellung von Isoflächen der Elektronenlokalisierungsfunktion erreicht, welche Volumina einschließen, in denen die Pauli-Abstoßung eher schwach ist, also eher gepaarte Elektronen vorliegen. Diese Lokalisierungsdomänen werden irreduzibel genannt, wenn sie nur einen einzigen Attraktor enthalten. Dies sei nun am Beispiel des Ethens erläutert. Abbildung 120 zeigt links eine reduzible Lokalisationsdomäne bei $\eta(r) = 0.50$, das heisst sie enthält mehr als einen einzigen Attraktor und kann reduziert werden, was in der Abbildung rechts gezeigt ist.

Erhöht man also $\eta(r)$, so gehen reduzible Lokalisationsdomänen allmählich in Irreduzible über. Man erkennt aus den Bildern sofort die C–H-Bindungen, welche protoniert disynaptische Valenzbassins $V(C, H)$ genannt werden und gelb markiert sind. Weiterhin fällt auf, dass die C=C-Doppelbindung aus zwei Bassins (grün gefärbt) besteht – es liegen also zwei disynaptische Valenzbassins $V_1(C, C)$ und $V_2(C, C)$ vor. Die Kernbassins $C(C)$ werden von den protoniert disynaptischen Valenzbassins $V_{1-4}(C, H)$ überdeckt.

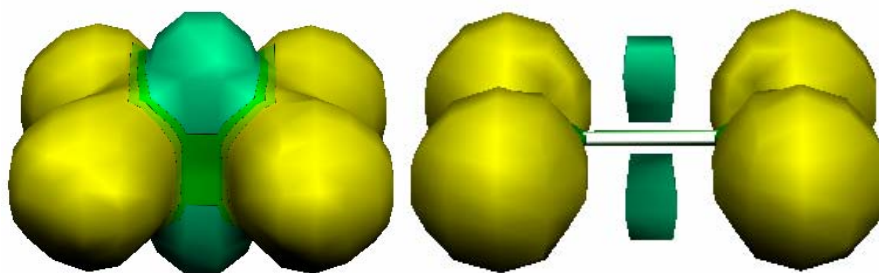


Abbildung 120: Links ist eine reduzierbare Lokalisierungsdomäne des Ethenmoleküls mit Isofläche für die Elektronenlokalisierungsfunktion von $\eta(r) = 0.50$ gezeigt. Rechts sind die irreduziblen Lokalisierungsdomänen gezeigt, welche Subsets der Lokalisationsbassins der Isofläche der Elektronenlokalisierungsfunktion von $\eta(r) = 0.80$ sind. Gelb gezeichnet sind protonierte disynaptische Valenzbassins $V(C, H)$, grün gezeichnet sind die disynaptischen Valenzbassins $V(C, C)$.

Als weiteres Beispiel sei das Ethenmolekül aufgeführt, welches zur Punktgruppe $D_{\infty h}$ gehört und in Abbildung 121 gezeigt ist.

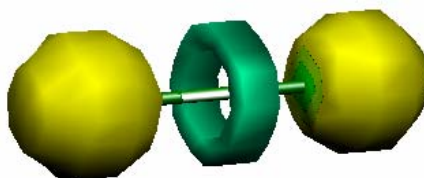


Abbildung 121 zeigt die irreduziblen Lokalisierungsdomänen der Isofläche der ELF mit $\eta(r) = 0.82$. Protonierte, disynaptische Valenzbassins $V(C, H)$ sind gelb, das torusförmige, disynaptische Valenzbassin $V(C, C)$ ist grün gefärbt.

Hierbei fällt das torusförmige, disynaptische Valenzbassin $V(C, C)$ der formalen Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung auf, seine Form passt – wie oben besprochen – zur Punktgruppe $D_{\infty h}$.

Um ein Lokalisationsbassin quantitativ betrachten zu können, kann die Elektronendichte über ein Bassin – sowohl Kern- als auch Valenzbassin – integriert werden. Aus dieser Integration erhält man das Bassinvolumen, die Elektronenpopulation der Bassins, deren Varianz σ^2 und Fluktuation λ . Die Angabe der Varianz und der Fluktuation der Elektronenpopulation ist wichtig, da die Operatoren der Bassinpopulation und deren Standardabweichungen nicht mit dem Hamilton-Operator kommutieren, und somit keine Observablen sind.^[246] Bei der Population handelt es sich also um eine Wahrscheinlichkeitsangabe, denn Elektronen sind stets über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum delokalisiert.

Im Folgenden wird nun eine Populationsanalyse des Ethens und des Ethins betrachtet: Im Ethen erwartet man nach dem Lewis-Modell eine C=C-Doppelbindung, oder nach dem VB-Modell eine σ - und eine π -Bindung, beziehungsweise zwei Bananenbindungen (τ -Orbitale). In allen Fällen geht man strikt von 2z2e-Bindungen aus. Die Kernbassins der Kohlenstoffatome C(C) sind jeweils von 2.14 Elektronen mit einer Varianz von 0.39 populiert – dies entspricht beinahe der Erwartung von zwei Elektronen als Rumpfelektronen eines Kohlenstoffatoms, die 1s-Schale wäre ja doppelt besetzt. Hier jedoch ist die Population größer als zwei, was durch eine Delokalisation der Elektronen über die angrenzenden, protoniert disynaptischen Valenzbassins V(C, H) und die beiden disynaptischen Valenzbassins V(C, C) erklärt und durch Auswertung der Kovarianzmatrix erkannt werden kann.

Die vier protoniert disynaptischen Valenzbassins V(C, H) haben je eine Population von 2.09 Elektronen mit einer Varianz von 0.69 – man findet hier also fast das, was man eine C–H-Einfachbindung nennen würde. Wie generell der Fall ist, zeigt eine höhere Varianz der Elektronenpopulation eine stärkere Delokalisation der Elektronen an, was mit Hilfe der erwähnten Kovarianzmatrix quantifiziert werden kann. Sie gibt an, zwischen welchen Bassins mehr Delokalisation stattfindet als zwischen anderen Bassins.

Interessant ist nun die Betrachtung der beiden disynaptischen Valenzbassins V(C, C), also dessen, was man als C=C-Doppelbindung bezeichnet. Man würde wieder erwarten, dass ein jedes der beiden V(C, C) mit zwei Elektronen populiert ist. Da aber schon sowohl die Kern- als auch die protoniert disynaptischen Valenzbassins mit mehr als zwei Elektronen besetzt sind, muss deren Population kleiner als zwei sein. Die Population der V(C, C) beträgt jeweils 1.67 Elektronen mit einer Varianz von 0.96. Wie die Kovarianzmatrix zeigt, findet am meisten Delokalisation zwischen den beiden disynaptischen Valenzbassins V(C, C) statt, dann zwischen den V(C, C) und V(C, H), und am wenigsten zwischen den V(C, C) und den Kernbassins C(C), was man auch erwartet. Man erkennt nun, dass die strikte Betrachtung der Doppelbindung als zwei 2z2e-Bindungen im ELF-Modell nicht gegeben ist, die beiden Kohlenstoffatome werden lediglich von 3.24 Elektronen zusammengehalten.

Im Falle des Ethins (Abbildung 121) sind die Kernbassins der Kohlenstoffatome mit 2.06 Elektronen populiert, deren Varianz beträgt 0.35, was der Erwartung entspricht. Die Population der protoniert disynaptischen Valenzbassins V(C, H) beträgt

1.94 Elektronen, die Varianz 0.64. Auch das liegt im Bereich der Erwartung. Das torusförmige, disynaptische Valenzbassin $V(C, C)$ ist von 5.98 Elektronen mit einer Varianz von 1.55 populiert, was fast genau dem Erwartungswert von sechs Elektronen für eine Dreifachbindung entspricht. Die Kovarianzmatrix zeigt, dass diese Elektronen hauptsächlich über die torusförmige Lokalisationsdomäne delokalisiert sind, aber natürlich auch über die anderen Bassins allerdings zu einem wesentlich geringeren Anteil.

4.4 Betrachtung der Aromatizität im Rahmen der ELF

Aromatizität ist leider nur ein qualitativer Begriff und keine Observable – gängige Aromatizitätskriterien wie Planarität oder die Aufhebung der Bindungslängenalternanz müssen nicht zwingend in aromatischen Systemen vorliegen.^[138;139;235;264-266] Daher wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Aromatizitätskriterien eingeführt, von denen die Hückel-Regel am bekanntesten ist.^[120;121] Eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Problematik des Aromatizitätsbegriffes, sowie eine Diskussion verschiedener Aromatizitätskriterien, wie zum Beispiel der chemischen Verschiebung, der Hirsch-Regel für sphärische Aromatizität, dem GIAO- oder dem NICS-Kriterium, kann speziellen Ausgaben von Chemical Reviews und weiterer Literatur entnommen werden.^[113;138;139;157;235;236;250;264-286]

Im Folgenden wird als Aromatizitätskriterium die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion eingesetzt. Wie oben bereits erwähnt wurde, zeigt eine hohe Varianz der Elektronenpopulation eines Bassins die Delokalisation von Elektronen an.^[247]

Betrachtet man nun aromatische Systeme, wie die des Benzols oder des Cyclopentadienid-Anions, und setzt Aromatizität mit der Delokalisation von Elektronen gleich, so sollten aromatische Verbindungen eine auffällig hohe Varianz der Elektronenpopulationen einiger Bassins aufweisen. Abbildung 122 zeigt die irreduziblen Lokalisierungsdomänen einer Isofläche der ELF mit $\eta(r) = 0.75$ von Benzol.

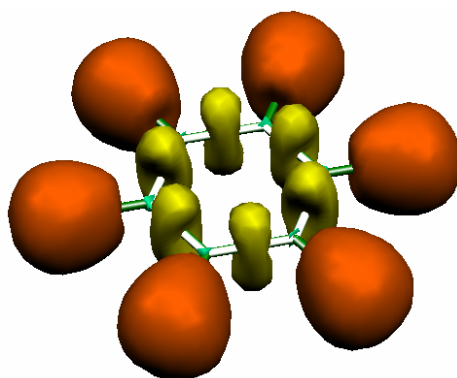


Abbildung 122: Isofläche der ELF bei $\eta(r) = 0.75$. Kohlenstoff-Kernbassins C(C) sind grün, protoniert disynaptische Valenzbassins V(C, H) sind rot und disynaptische Valenzbassins V(C, C) sind gelb gefärbt.

Die Populationsanalyse liefert für die Kernbassins der Kohlenstoffatome C(C) eine Population von 2.06 Elektronen mit einer Varianz von 0.29, also Werte, die sich im Rahmen des Üblichen bewegen. Die protoniert disynaptischen Valenzbassins zeigen eine Population von 2.15 Elektronen mit einer Varianz von 0.65, also auch Werte wie beim Ethen oder Ethin.

Interessant sind nun die disynaptischen Valenzbassins, da man ja nach dem VB- und auch nach dem MO-Modell eine Delokalisation von Elektronen über und unter der Ringebene des Benzols erwartet (obwohl auch im MO-Modell die Beteiligung der σ -Bindungen an der Aromatizität gezeigt wurde, da diese die Bindungslängenalternanz aufheben). Zu erwarten wären drei Elektronen pro Kohlenstoffatom, da jedes C-Atom zwei σ -Elektronen beisteuert und sechs π -Elektronen vorhanden sind.

Die Populationsanalyse zeigt nun, dass die disynaptischen Valenzbassins von je 2.80 Elektronen besetzt sind, was der Erwartung schon recht nahe kommt. Die Varianz dieser Bassins hingegen ist mit 1.32 sehr groß, was die Delokalisation dieser Elektronen sehr deutlich macht. Ein Blick in die Kovarianzmatrix offenbart, dass die meiste Delokalisation zwischen einem disynaptischen Valenzbassin $V(C, C)$ mit seinen benachbarten $V(C, C)$ stattfindet, etwas weniger Delokalisation tritt zwischen einem $V(C, C)$ und seinen benachbarten $V(C, H)$ auf, wiederum weniger zu den korrespondierenden Kernbassins und ganz wenig zu den restlichen Bassins. Man erkennt also hier deutlich die Delokalisation und somit die Aromatizität des Benzols durch die hohe Varianz der disynaptischen Valenzbassins $V(C, C)$.

4.5 Über die chemische Bindung in Polyphosphiden: Die Elektronenlokalisierungsfunktion und eine neue Sichtweise der Aromatizität von P_4^{2-} und P_5^-

Durch Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF und einer Populationsanalyse der resultierenden ELF-Bassins und ihrer Varianz wurde versucht, ein tieferes Verständnis der chemischen Bindung, der Rolle der freien Elektronenpaare und der Bindungsordnung in Polyphosphiden wie P_7^{3-} und P_{11}^{3-} , in aromatischen Polyphosphiden wie P_4^{2-} und P_5^- , und in weißem Phosphor P_4 zu erreichen. Als ein Modell einer normalen P–P-Einfachbindung wurde die zentrale P–P-Bindung des bekannten, aber noch nicht isolierten Hexaphosphan(8) $(H_2P)_2P-P(PH_2)_2$ als standardisierte P–P-Bindung verwendet und die Population seines disynaptischen Valenzbassins $V(P, P)$, dessen Varianz und Standardabweichung mit den Phosphor-Phosphor-Bindungen der oben erwähnten Phosphorspezies verglichen.

Diese Standardisierung ist nötig, da ja nicht bekannt ist, ob es sich bei einer chemischen Bindung um eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung handelt – die willkürliche Zuordnung beruht ja auf Bindungslängen, -winkeln, -stärken, aber der Beweis, dass eine Einfachbindung wirklich eine reine $2e2z$ -Bindung ist, ist aufgrund der Natur der Elektronen nicht zu erbringen. Die Begriffe beschreiben somit nur eine Qualität aber keine Quantität.

Das P_6H_8 (Abbildung 123) wurde gewählt, da die zentrale P–P-Bindung nur von P-Atomen umgeben ist, und nicht – wie im Diphosphan(4) der Fall – von Wasserstoffatomen. Die freien Elektronenpaare, also die monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$ der beiden zentralen P-Atome von P_6H_8 , werden ebenso als Standard im Vergleich der monosynaptischen Valenzbassins obiger Phosphorspezies verwendet. Das P_6H_8 -Molekül wurde hierzu in einer Rechnung auf HF/6-311++G(3df, 3pd)-Niveau strukturoptimiert, und auf das Vorliegen eines Grundzustandes hin überprüft – es wurde nicht untersucht, ob es sich bei dem Grundzustand um ein globales oder nur um ein lokales Minimum handelt, da sehr viele Rotationen um P–P-Bindungen zu berücksichtigen wären.

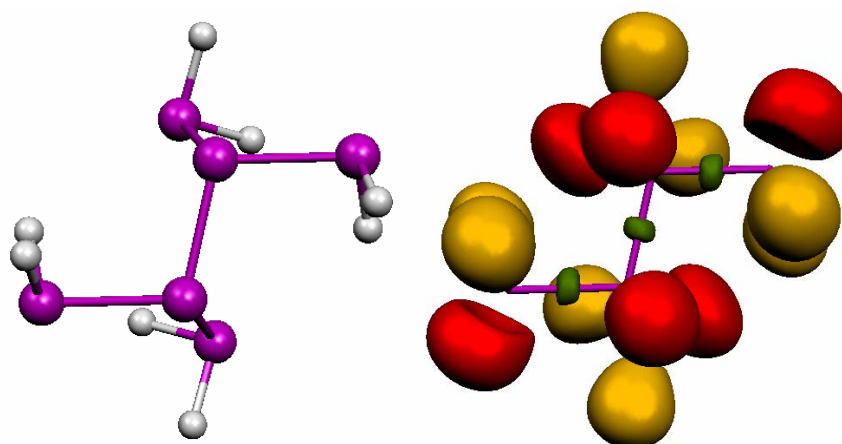


Abbildung 123: Links eine Projektion der auf HF-Niveau ermittelten Struktur des P_6H_8 -Moleküls, rechts die irreduziblen Lokalisationsdomänen von P_6H_8 mit $\eta(r) = 0.78$. Die Kernbassins sind nicht gezeichnet, monosynaptische Valenzbassins $V(P)$ sind rot, disynaptische Valenzbassins $V(P, P)$ grün und protoniert disynaptische Valenzbassins $V(P, H)$ sind orange gefärbt.

Die Populationsanalyse von P_6H_8 ist in Tabelle 45 gezeigt. Die Population (in Elektronen, e) von $C(P)$ ist, wie zu erwarten, fast zehn e. Die Population des monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$ beträgt 2.14 e mit einer Varianz von fast eins. Das disynaptische Valenzbassin hat eine Population von lediglich 1.89 e mit einer Varianz von 1.07. Auf diese Werte werden nun die Folgenden bezogen.

Bassin	Population	σ^2	σ
$C(P)$	10.04	0.48	0.69
$V(P)$	2.14	0.99	0.99
$V(P, P)$	1.89	1.07	1.03

Tabelle 45: Population in Elektronen, Varianz und Standardabweichungen der ELF-Bassins von P_6H_8 . $C(P)$ ist die gemittelte Population des Kernbassins, $V(P)$ ist die gemittelte Population des monosynaptischen Valenzbassins und $V(P, P)$ ist die Population des disynaptischen Valenzbassins der zentralen P–P-Bindung.

Tabelle 46 enthält die Populationsanalyse des Heptaphosphanortricyclananions P_7^{3-} (Abbildung 124), welches in der Punktgruppe C_{3v} geometrieoptimiert wurde. Die Bindungslängen und –winkel sind den experimentell bestimmten recht ähnlich. Im Vergleich zu P_6H_8 sind die monosynaptischen Valenzbassins der drei basalen P-Atome $V(P_b)$ 1.07-fach populierter (2.30 e), mit einer 1.01-fach erhöhten Varianz (1.00). Das heißt, die freien Elektronenpaare der basalen P-Atome sind den freien Elektronenpaaren des P_6H_8 sehr ähnlich. Die beiden monosynaptischen Valenzbassins an einem formal negativ geladenen Phosphoratom $V(P^0)$ zeigen eine Population von 1.98 e mit einer

Varianz von 0.96, was somit 0.93-fach weniger populiert ist und eine kleinere Varianz zeigt als in der Referenz. Das monosynaptische Valenzbassin des apikalen P-Atoms $V(P_a)$ hat die gleiche Population wie das $V(P)$ der Referanz, die Varianz ist allerdings ein bisschen kleiner. Die basalen P–P-Bindungen sind 0.90-fach weniger populiert und haben eine kleinere Varianz als die P–P-Referenzbindung.

Bassin	Population	σ^2	σ
C(P)	10.06	0.43	0.66
$V(P_{\text{basal}})$	2.30	1.00	1.00
$V(P^0)$	1.98	0.96	0.98
$V(P_{\text{apikal}})$	2.13	0.93	0.96
$V(P_b, P_b)$	1.71	1.00	1.00
$V(P_b, P^0)$	1.94	1.08	1.04
$V(P^0, P_a)$	1.84	1.03	1.01
Skaliert- $V(P_b)$	1.07	1.01	1.01
Skaliert- $V(P^0)$	0.93	0.97	0.98
Skaliert- $V(P_a)$	1.00	0.94	0.97
Skaliert- $V(P_b, P_b)$	0.90	0.93	0.97
Skaliert- $V(P_b, P^0)$	1.03	1.01	1.01
Skaliert- $V(P^0, P_a)$	0.97	0.96	0.98

Tabelle 46: Population in Elektronen, Varianz und Standardabweichung der ELF-Bassins von P_7^{3-} und Vergleich zu P_6H_8 . C(P) ist die gemittelte Population der Kernbassins symmetrieäquivalenter P-Atome (C_{3v}), $V(P_{\text{basal}})$ oder $V(P_b)$ bezeichnet die gemittelten monosynaptischen Valenzbassins der drei basalen P-Atome, $V(P^0)$ bezeichnet die gemittelten monosynaptischen Valenzbassins der formal negativ geladenen P-Atome, $V(P_{\text{apikal}})$ oder $V(P_a)$ bezeichnet das monosynaptische Valenzbassin des apikalen P-Atoms. $V(P_b, P_b)$, $V(P_b, P^0)$ und $V(P^0, P_a)$ sind die gemittelten korrespondierenden disynaptischen Valenzbassins. „Skaliert“ bezieht sich auf durch Division der entsprechenden bei P_6H_8 erhaltenen Werte.

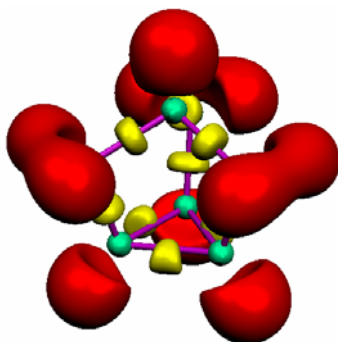


Abbildung 124: Projektion der reduzierbaren Lokalisationsdomänen des P_7^{3-} -Anions bei $\eta(r) = 0.85$. Kernbassins C(P) sind grün, monosynaptische Valenzbassins $V(P)$ sind rot und disynaptische Valenzbassins $V(P, P)$ sind gelb gefärbt.

Das disynaptische Valenzbassin zwischen einem basalen und formal negativ geladenen P-Atom ist 1.03-fach mehr populiert, die Varianz ist 1.01-fach höher als in der Referenzspezies P_6H_8 . Die P–P-Bindung vom apikalen P-Atom zu einem formal negativ geladenen Atom, ist nur 0.97-fach populiert im Vergleich mit der P–P-Bindung des P_6H_8 , mit einer 0.96-fachen Varianz.

Für das P_{11}^{3-} -Anion (Abbildung 125) mit Trishomocubanstruktur^[287] erhält man sehr ähnliche Ergebnisse (es wurde in der Punktgruppe D_3 geometrieoptimiert), da alle Populationen der mono- und disynaptischen Valenzbassins sowie deren Varianzen fast mit den korrespondierenden Populationen und Varianzen der Referenz übereinstimmen, was in Tabelle 47 zusammengefasst ist.

Bassin	Pop.	σ^2	σ
C(P)	10.06	0.43	0.66
V(P)	2.09	0.89	0.94
V(P ⁰)	1.99	0.96	0.98
V(P _{apikal})	2.15	0.92	0.96
V(P, P)	1.89	1.02	1.01
V(P, P ⁰)	1.89	1.05	1.02
V(P, P _{a.})	1.89	1.02	1.01
Skaliert-V(P)	0.98	0.90	0.95
Skaliert-V(P ⁰)	0.93	0.97	0.98
Skaliert-V(P _{a.})	1.00	0.93	0.96
Skaliert-V(P, P)	1.00	0.95	0.97
Skaliert-V(P, P ⁰)	1.00	0.98	0.99
Skaliert-V(P, P _{a.})	1.00	0.95	0.97

Tabelle 47: Population in Elektronen, Varianz und Standardabweichung der ELF-Bassins von P_{11}^{3-} und Vergleich mit Hexaphosphan(8). Die Abkürzungen sind oben definiert.

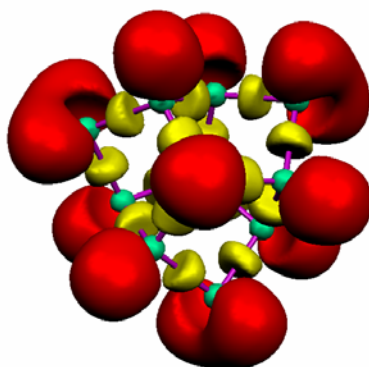


Abbildung 125: Projektion der reduzierbaren Lokalisierungsdomänen des P_{11}^{3-} -Anions entlang der C_3 -Achse mit $\eta(r) = 0.78$ für die ELF. Kernbassins C(P) sind grün, monosynaptische Valenzbassins V(P) sind rot und disynaptische Valenzbassins V(P, P) sind gelb gefärbt.

Daraus folgt also, dass die chemischen Bindungen und die freien Elektronenpaare in den Polyphosphiden P_7^{3-} und P_{11}^{3-} denen der zentralen P-Atome im P_6H_8 -Modell sehr ähnlich sind.

Ein Vergleich der Bassinpopulationen des P_6H_8 mit weißem Phosphor (Abbildung 126) zeigt ebenso nur kleinere Unterschiede (Tabelle 48), das P_4 -Molekül wurde in der Punktgruppe T_d geometrieoptimiert. Die monosynaptischen Valenzbassins V(P) des P_4 sind 1.18-fach mehr populiert und die Varianz ist 1.12-fach größer verglichen zur Referenz. Dafür ist aber das disynaptische Valenzbassin V(P, P) 0.87-fach weniger populiert, die Varianz ist 0.93-fach kleiner.

Bassin	Population	σ^2	σ
C(P)	10.02	0.44	0.66
V(P)	2.52	1.11	1.05
V(P, P)	1.64	0.99	0.99
Skaliert-V(P)	1.18	1.12	1.16
Skaliert-V(P, P)	0.87	0.93	0.96

Tabelle 48: Populationen in Elektronen, Varianzen und Standardabweichungen der ELF-Bassins von P_4 und Vergleich mit denen des P_6H_8 . Die Abkürzungen sind oben definiert.

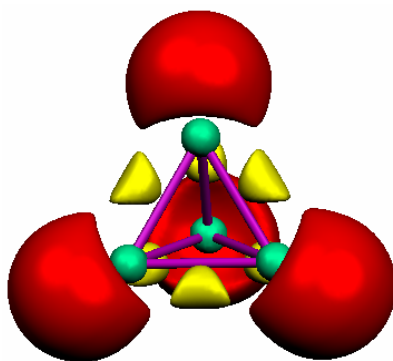


Abbildung 126: Projektion der irreduziblen Lokalisationsdomänen des P_4 mit $\eta(r) = 0.85$ der ELF.
Der Farbcode entspricht dem der obigen Abbildungen.

In den vermeintlich aromatischen Polyphosphiden P_4^{2-} und P_5^- ist die Situation drastisch anders (Abbildung 127), sie wurden in den Punktgruppen D_{4h} beziehungsweise D_{5h} geometrieoptimiert. Vergleicht man deren Aromatizität mit klassischen Aromaten wie Benzol, so würde man eine hohe Population mit großer Varianz der disynaptischen Valenzbassins erwarten, was die Delokalisation der Elektronen zeigen würde;^[146;147] Benzol ist als Beispiel unter 4.4 aufgeführt, die Population seiner disynaptischen Valenzbassins $V(C, C)$ beträgt 2.80 e, die Varianz 1.32. Im P_4^{2-} hingegen beträgt die Population des $V(P, P)$ lediglich 2.10 e mit Varianz 1.13, was nur 1.11-fach mehr populierte als in der P_6H_8 -Referenz ist, mit nur 1.06-facher Varianz (Tabelle 49). Die disynaptischen Valenzbassins $V(P, P)$ von P_5^- zeigen einen ähnlichen Trend, da die Population mit 2.19 e mit Varianz von 1.15 nur 1.16-, beziehungsweise nur 1.07-fach höher ist als die entsprechenden Werte im P_6H_8 .

Somit sind die P–P-Bindungen im P_4^{2-} und im P_5^- eher als Einfachbindungen anzusehen, sie zeigen kein deutliches Zeichen der hohen Delokalisation der Elektronen, wie man es im Benzol oder Cyclopentadienidanion auffindet.

Bassin	Population	σ^2	σ
C(P)	10.06	0.43	0.66
V(P)	3.31	1.31	1.14
V(P, P)	2.10	1.13	1.06
Skaliert-V(P)	1.55	1.32	1.15
Skaliert-V(P, P)	1.11	1.06	1.03

Tabelle 49: Populationen in Elektronen, Varianzen und Standardabweichungen der ELF-Bassins von P_4^{2-} und Vergleich mit denen des P_6H_8 .

Bassin	Population	σ^2	σ
C(P)	10.03	0.44	0.66
V(P)	2.96	1.23	1.11
V(P, P)	2.19	1.15	1.07
Skaliert-V(P)	1.38	1.24	1.11
Skaliert-V(P, P)	1.16	1.07	1.04

Tabelle 50: Populationen in Elektronen, Varianzen und Standardabweichungen der ELF-Bassins von P_5^- und Vergleich mit denen des P_6H_8 .

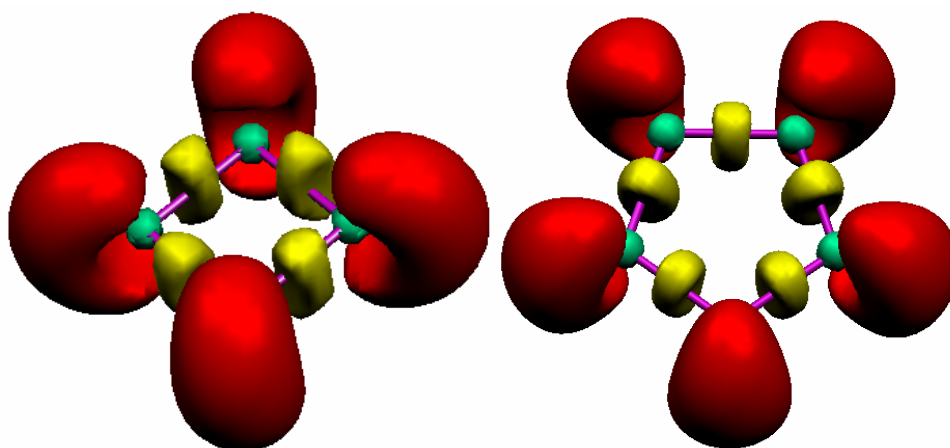


Abbildung 127: Projektion der irreduziblen Lokalisierungsdomänen von P_4^{2-} und P_5^- bei $\eta(r) = 0.78$ der ELF. Die Farbcodierung stimmt mit derjenigen aus obigen Abbildungen überein.

Allerdings weichen die monosynaptischen Valenzbassins V(P) von P_4^{2-} und P_5^- grundlegend von denen des P_6H_8 ab. Einerseits ist die Gestalt der freien Elektronenpaare von P_4^{2-} und P_5^- ganz anders als die der freien Elektronenpaaren von P_6H_8 , P_7^{3-} , P_{11}^{3-} und P_4 , da sie sozusagen um den Phosphorring herum gebogen sind (Abbildung 127). Andererseits beträgt die Population des monosynaptischen Valenzbassins im P_4^{2-} 3.31 e, mit Varianz 1.31, und im P_5^- 2.96 e, mit Varianz 1.24. Also sind die monosynaptischen Valenzbassins von P_4^{2-} 1.55-fach mehr populierte, mit einer 1.32-fach erhöhten Varianz, als die beiden zentralen monosynaptischen Valenzbassins des P_6H_8 . P_5^- zeigt eine 1.38-fach erhöhte Population, mit 1.24-fach größerer Varianz, seiner monosynaptischen Valenzbassins verglichen mit der Referenzverbindung.

Das gleiche Phänomen wird für das S_4^{2+} -Kation beobachtet, wo die disynaptischen Valenzbassins V(S, S) eine Population von 1.81 e ($\sigma^2 = 1.03$), die monosynaptischen Valenzbassins aber eine Population von 3.63 e, mit hoher Varianz

von 1.41, aufweisen, was die Elektronendelokalisation und Aromatizität auch in diesem System zeigt. Zudem zeigen Berechnungen der Kovarianzmatrixelemente von P_4^{2-} , P_5^- und S_4^{2+} , dass die benachbarten freien Elektronenpaare (monosynaptische Valenzbassins $V(P)$ beziehungsweise $V(S)$) untereinander eine größere Elektronendelokalisation aufweisen, als benachbarte Bindungen (disynaptische Valenzbassins, $V(P, P)$ beziehungsweise $V(S, S)$), was die Delokalisation der Elektronen über die freien Elektronenpaare der Systeme bestätigt.^[247] Bei den nichtaromatischen Molekülen P_6H_8 , P_4 , P_7^{3-} und P_{11}^{3-} ist die Situation umgekehrt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die disynaptischen Valenzbassins von P_7^{3-} , P_{11}^{3-} und der Referenz P_6H_8 zueinander sehr ähnlich sind, was bedeutet, dass ähnliche P–P-Einfachbindungen und ähnliche freie Elektronenpaare vorliegen. Da aromatische Kohlenwasserstoffe eine hohe Population mit hoher Varianz in den C–C-Bindungen aufgrund ihrer Aromatizität zeigen,^[147] sollten die aromatischen Polyphosphide P_4^{2-} und P_5^- das gleiche Verhalten zeigen.

Allerdings sind die P–P-Bindungen von P_4^{2-} und P_5^- denen der Phosphor-Phosphor-Bindungen in P_6H_8 , P_7^{3-} und P_{11}^{3-} ähnlich, was völlig unerwartet ist. Man findet die hohe Population mit hoher Varianz in den freien Elektronenpaaren des P_4^{2-} und P_5^- , was darauf hinweist, dass sie die für die Aromatizität konstituierenden Bestandteile dieser beiden Systeme sind.

Man kann also schlussfolgern, dass Ursprung und Phänomenologie der Aromatizität in P_4^{2-} , P_5^- und S_4^{2+} , von der der aromatischen Kohlenwasserstoffe grundlegend verschieden ist, so dass man den Begriff „Aromatizität der freien Elektronenpaare“ für diese Heteroatomaromaten vorschlagen kann (Abbildung 128).^[113]

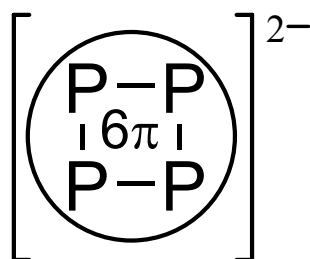


Abbildung 128: Strukturformel von P_4^{2-} : der Kreis soll das cyclische Elektronensextett auf der Außenseite des Ringes andeuten.

Das Phänomen der Aromatizität der freien Elektronenpaare tritt auch in Spezies wie K_2P_4 und N_4^{2-} auf, beide wurden in der Punktgruppe D_{4h} auf HF/6-311++G(3df)-Niveau strukturoptimiert. So beträgt im Falle des K_2P_4 die Population des

monosynaptischen Valenzbassins $V(P)$ 3.32 e, Varianz 1.34. Die Analyse der Kovarianzmatrix zeigt, dass zwischen benachbarten P–P-Bindungen 5.56% Delokalisation auftritt, zwischen gegenüberliegenden P–P-Bindungen 1.39% Delokalisation. Zwischen benachbarten freien Elektronenpaaren beträgt die Delokalisation 3.32%, zwischen gegenüberliegenden freien Elektronenpaaren 2.72%. Diese hohen Werte zeigen die Delokalisation über die freien Elektronenpaare deutlich. Die Delokalisation zwischen einer P–P-Bindung und einem benachbarten, freien Elektronenpaar beträgt 9.66%, was auch zu erwarten ist.

Beim P_4^{2-} betragen die Werte 5.24% und 0.95% für die Delokalisation zwischen benachbarten beziehungsweise gegenüberliegenden Bindungen und 3.63% und 3.02% für die Delokalisation zwischen benachbarten und gegenüberliegenden freien Elektronenpaaren.

Im Falle des N_4^{2-} ist die Situation sehr ähnlich, da die Delokalisation zwischen benachbarten N–N-Bindungen auch 5.56%, die zwischen gegenüberliegenden Bindungen 1.11% beträgt. Zwischen benachbarten freien Elektronenpaaren beträgt die Delokalisation 4.80%, zwischen Gegenüberliegenden beträgt die Delokalisation 3.06%, so dass diese beiden Werte die Aromatizität der freien Elektronenpaare wiederum eindrucksvoll belegen. Eine Zusammenstellung ist in Tabelle 51 gezeigt.

Delokalisation zwischen	P_4^{2-}	K_2P_4	As_4^{2-}	K_2As_4	N_4^{2-}	$C_4H_4^{2-}$
benachbarten Bindungen [%]	5.24	5.56	4.35	4.29	5.56	7.09
gegenüberliegenden Bindungen [%]	0.95	1.39	0.97	0.95	1.11	1.57
benachbarten freien Elektronenpaaren [%]	3.63	3.32	3.56	3.40	4.80	(1.75 f. C–H)
gegenüberliegenden freien Elektronenpaaren [%]	3.02	2.72	2.74	2.36	3.06	(2.81 f. C–H)

Tabelle 51 gibt eine Aufstellung der prozentualen Delokalisation zwischen verschiedenen Bassins in verschiedenen Spezies.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass das As_4^{2-} -Anion ebenso die Aromatizität der freien Elektronenpaare zeigt. Durch Vergleich mit $C_4H_4^{2-}$ ist der Effekt der freien Elektronenpaare gut zu erkennen, vor allem die Delokalisation zwischen gegenüberliegenden freien Elektronenpaaren ist bemerkenswert.

4.6 Vergleich der Bassinpopulation mit Kraftkonstanten

Interessant ist der Vergleich zwischen der Population der disynaptischen Valenzbassins mit aus experimentellen Daten berechneten Kraftkonstanten. Die Erwartung, dass eine hohe Population einer starken Bindung, also einer starken Kraftkonstante entspricht, wird im P_7^{3-} -Anion absolut bestätigt: Die Bassinpopulation der Bindung der trigonalen Basis beträgt 1.71 e, die Kraftkonstante ist 133 N/m. Die Bassinpopulation der Bindung vom Apicalen zum formal negativ geladenen P-Atom beträgt 1.84 e, die Kraftkonstante beträgt 148 N/m. Die Bassinpopulation der Bindung von der trigonalen Basis zu einem formal negativ geladenen P-Atom ist 1.94 e, mit einer Kraftkonstante von 178 N/m.^[113;288;289] Hierbei wurde allerdings vereinfachend angenommen, dass der Beitrag zur Kraftkonstante ausschließlich dem disynaptischen Valenzbassin entstammt. Diese Annahme ist natürlich falsch, dieses einfache Modell versagt bereits beim P_{11}^{3-} -Anion, in dem alle disynaptischen Valenzbassins die gleiche Population haben, die P-P-Bindungen aber unterschiedliche Kraftkonstanten aufweisen.^[106;113]

4.7 Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion einiger Polyarsenide im Vergleich zu einigen Polyphosphiden

Den ersten Unterschied zu den Polyphosphiden zeigen die Polyarsenide in der Population und Varianz ihrer Kernbassins. Die gemittelte Population der Phosphorkernbassins C(P) aus P_4^{2-} , P_7^{3-} und P_{11}^{3-} beträgt 10.06, mit Varianz 0.43, was bedeutet, dass die Neonschale des Phosphorkerns sozusagen intakt ist. Für die Kernschale des Arsens würde man 28 Elektronen erwarten – die Argonschale plus zehn d-Elektronen. Allerdings zeigen die gemittelten Kernbassins von As_4^{2-} , As_7^{3-} und As_{11}^{3-} lediglich eine Population von circa 27.6 e, mit für Kernbassins hoher Varianz von 1.05. Dies kann man als Beteiligung der d-Elektronen an der Valenzschale, und somit als Beteiligung von d-Elektronen an der chemischen Bindung interpretieren. Deshalb sind auch die Varianzen der monosynaptischen und disynaptischen Valenzbassins generell größer als im Falle von P-Atomen. Unterstützt wird dieser Befund auch durch größere Werte der Einträge der Kovarianzmatrix, verglichen mit denen der Polyphosphide.

Die Populationen der disynaptischen Valenzbassins von As_7^{3-} und P_7^{3-} sind einander sehr ähnlich, so ist die Bindungspopulation in der Dreiecksbasis von P_7^{3-} 1.71 e, mit Varianz 1.00, und 1.77 e, mit Varianz 1.13, beim As_7^{3-} . Das Gleiche gilt sowohl für die disynaptischen Bindungen von der Dreiecksbasis zu den formal negativ geladenen Atomen (Population(Varianz): 2.02(1.24) bei As und 1.94(1.08) bei P) als auch für die Bindungen zwischen Letzteren und dem apikalen Atom (Population(Varianz): 1.90(1.18) bei As und 1.84(1.03) bei P). Das gleiche Verhalten zeigen die monosynaptischen Valenzbassins, die Werte können Tabelle 52 entnommen werden.

	As_4^{2-}	As_7^{3-}	As_{11}^{3-}
C(As) Population and Varianz	27.75, 1.02	27.60, 1.07	27.59, 1.07
V(As–As) Population and Varianz	2.07, 1.24	Basal: 1.77, 1.13; Basal nach neg.: 2.02, 1.24 Neg. nach apikal: 1.90, 1.18	As–As: 1.96, 1.18 As nach neg.: 1.93, 1.19 As nach apikal: 1.98, 1.19
V(As) Population and Varianz	3.65, 1.68	Basal: 2.62, 1.32 Form. neg.: 2.21, 1.17 Apical: 2.43, 1.21	As: 2.42, 1.21 Neg.: 2.24, 1.18 Apical: 2.48, 1.25

Tabelle 52 führt die Bassinpopulationen [e] und ihre Varianz der Polyarsenide As_4^{2-} , As_7^{3-} und As_{11}^{3-} auf. C(As) sind die Kernbassins, V(As–As) die disynaptischen Valenzbassins (Bindungen) und V(As) die monosynaptischen Valenzbassins (freie Elektronenpaare).

Im Vergleich von As_4^{2-} mit P_4^{2-} bemerkt man, dass deren disynaptische Valenzbassins fast gleich mit 2.07 beziehungsweise 2.10 e besetzt sind. Daher kann die As–As-Bindung, wie auch im Falle des P_4^{2-} , als Einfachbindung angesehen werden. Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, besteht der große Unterschied zwischen den monosynaptischen Valenzbassins der Polyarsenide; die hohe Population und Varianz der monosynaptischen Valenzbassins von As_4^{2-} zeigt die Delokalisation der Elektronen und somit die Aromatizität des Systems an.

4.8 Chemische Bindung in den cyclischen Anionen P_6^{4-} und As_6^{4-}

Das Cyclohexaphosphid anion P_6^{4-} ist bisher nur in den sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen binären Festkörperverbindungen M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$),^[51-53;152] oder als Ligand in metallorganischen Komplexen bekannt, wobei in beiden Fällen das P_6^{4-} -Molekülanion näherungsweise D_{6h} -Symmetrie aufweist.^[123-127;129;290]

Löst man diese binären Verbindungen in Ethylendiammin oder in flüssigem Ammoniak, so scheinen die Lösungen NMR-spektroskopischen Experimenten zufolge kein P_6^{4-} zu enthalten, da dieses unter Bildung einer breiten Palette von Polyphosphiden disproportioniert. Hierzu gehören das Cyclotetraphosphid anion P_4^{2-} ^[2;3] sowie das Cyclopentaphosphid anion P_5^- ,^[76;78] das Heptaphosphanortricyclan anion P_7^{3-} und sogar das Undecaphosphatrishomocuban anion P_{11}^{3-} .^[53;113] P_4^{2-} und P_5^- zeigen beide Aromatizität der freien Elektronenpaare.^[113]

Bisher scheint es deshalb nicht möglich zu sein, das P_6^{4-} -Anion in Solvatkristallen oder in Kristallen, die es als isoliertes Anion ohne direkten Metallkationkontakt oder als Ionenkomplex enthalten, zu isolieren. Alle bisherigen Versuche, es in flüssigem Ammoniak gelöst nachzuweisen, haben nicht zum Erfolg geführt. Wie bereits gezeigt wurde, hat sich ein früherer Bericht über die Existenz des P_6^{4-} in Ethylendiammin als falsch erwiesen, da das Singulett im ^{31}P -NMR Spektrum dem P_6^{4-} anstatt dem P_4^{2-} zugewiesen worden war.^[2;3;53]

Das höhere Homologe des Phosphors bildet die zu den Hexaphosphiden isotypen Verbindungen M_4As_6 ($M = Rb, Cs$).^[291] Löst man diese in flüssigem Ammoniak, so bilden sich nach einer Weile kristalline Produkte aus, welche die Heptaarsenide As_7^{3-} ,^[292] die Tetradecaarsenide $(As_7)_2^{4-}$,^[293] und die Cyclotetraarsenide As_4^{2-} enthalten. Letzteres zeigt ebenfalls Aromatizität der freien Elektronenpaare.^[114;294] Im Gegensatz zum Hexaphosphid anion scheint das Hexaarsenid anion in flüssigem Ammoniak leidlich stabil zu sein, da es Herrn Hanauer nun gelungen ist, Rb_4As_6 kongruent zu lösen, wobei das As_6^{4-} -Anion in einem Ionenkomplex von nur vier statt 14 Kationen wie in der Festkörperverbindung koordiniert wird. Über die Struktur von $(Rb(18\text{-Krone-6}))_2Rb_2As_6 \cdot 6NH_3$ wird in Herrn Hanauers Promotionsarbeit ausführlich berichtet werden.

Mit *ab initio*-Rechnungen und unter Zuhilfenahme der topologischen Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF,^[147;237-241;243;247;248] wurden Bindungen und

freie Elektronenpaare der Arsenatome der As_6^{4-} -Spezies untersucht. Mehrfache, verschiedene Geometrieoptimierungen des freien As_6^{4-} -Anions zeigen, dass die Bootkonformation (C_{2v}) ein regelmäßig auftretender Grundzustand ist, während in den Punktgruppen D_{3d} , D_{6h} und C_2 lediglich Übergangszustände und bisher keine anderen Grundzustände auftraten. Die berechneten As-As-Bindungslängen des Bootkonformers (Abbildung 129a) betragen bloß 2.258 Å im Rumpf, was für As-As-Bindungen ein recht kleiner Wert ist. Die Bindungen der vier Arsenatome des Rumpfes zu den beiden den Bug bildenden As-Atomen (As_{Bug}), sind 2.413 Å lang. Dieser Befund mag schon auf eine Lokalisierung von Doppelbindungen hindeuten, was auch durch die Berechnung der ELF bestätigt wird.

Abbildung 129b zeigt, dass die kurzen As-As-Bindungen des Rumpfes aus jeweils zwei Lokalisationsdomänen bestehen; deren aufaddierte Populationen ergeben jedoch nicht vier Elektronen (Tabelle 53). Die Varianz dieser Bassins ist recht groß, was auf Elektronendelokalisation hindeutet. Betrachtet man die freien Elektronenpaare, das heißt die monosynaptischen Valenzbassins dieser Arsenatome, so findet man, dass in einem jeden drei Elektronen mit einer sehr hohen Varianz enthalten sind, was wiederum die Delokalisation in diesem System zeigt. Eine Berechnung der Kovarianz für eines dieser monosynaptischen Valenzbassins macht die Delokalisation klarer: Das Kernbassin des Arsenatoms C(As) trägt 18.2%, das disynaptische Valenzbassin $V(\text{As}-\text{As}_{\text{Bug}})$ 6.9% und das disynaptische Valenzbassin $V(\text{As}-\text{As})$ 5.6% zur Population bei. Das benachbarte $V(\text{As})$ trägt allerdings 4.3% zur Population bei, wohingegen $V(\text{As}_{\text{Bug}})$ nur zu 2.4% insgesamt zur Population beiträgt.

Infolgedessen können diese As=As-Doppelbindungen nicht hinreichend im Lewismodell beschrieben werden, da große Beiträge zur Doppelbindung durch die freien Elektronenpaare zustande kommen. Es könnte möglich sein, dieses Konformer zu isolieren, falls nur nicht beziehungsweise nur schwach koordinierende Gegenionen vorhanden sind.

Die topologische Analyse der im Kristall vorliegenden Rb_4As_6 -Einheit (Abbildung 129c, Tabelle 53) zeigt, dass alle As-As-Bindungen eine ähnliche Population von etwa 1.45 Elektronen mit einer eher niedrigen Varianz von 1.00 aufweisen. Es liegen zwölf monosynaptische Valenzbassins vor, das heißt zwei freie Elektronenpaare mit einer Population von 2.31 Elektronen und einer Varianz von 1.32 für jedes Arsenatom. Zudem zeigt die Auswertung der Kovarianzmatrix keine

besonderen Beiträge benachbarter Elektronenpaare zur Delokalisation. Deswegen wird die As–As-Bindung im Rb_4As_6 -Ionenkomplex treffender als depopulierte Einfachbindung beschrieben. Im Gegensatz zu As_4^{2-} [114] scheint im As_6^{4-} keine Aromatizität der freien Elektronenpaare vorzuliegen, was auch heißt, dass dieses Anion nicht 10π -aromatisch sein sollte.

Die Isolierung eines deutlich niedriger als im binären Festkörper koordinierten As_6^{4-} -Anions suggeriert die Möglichkeit, auch ein P_6^{4-} -Anion in einem ähnlichen Solvatkristall zu erhalten. Da keine experimentellen Anhaltspunkte für die Existenz des P_6^{4-} -Anions außerhalb der oben erwähnten Bedingungen vorliegen, wurden *ab initio*-Rechnungen verwendet, um Grundzustände des freien Cyclohexaphosphidanions P_6^{4-} aufzuspüren. Mehrere, verschiedene Ausgangssymmetrien wie D_{6h} , D_{3d} , D_{3h} , und C_{2v} ergaben nur Übergangszustände, deren Geometrien ähnlich zum D_{6h} -Fall waren. Das D_{2h} -symmetrische P_6^{4-} -Anion, das in den Kristallstrukturen von $\alpha\text{-K}_4\text{P}_6$, Rb_4P_6 und Cs_4P_6 (Raumgruppen *Fmmm*) vorliegt, war kein Grundzustand des freien Anions, jedoch erwies sich eine Struktur der Punktgruppe C_2 als Grundzustand (Abbildung 129d–f). Dies überrascht nicht, da der P_6^{4-} -Ring zwar einst aufgrund von Hückel- und HF-Rechnungen für ein im Grundzustand 10π -aromatisches System gehalten wurde, [53;128;130] was aber schon weiter oben durch ^{31}P -NMR Messungen widerlegt wurde.

Die Interpretation von P_6^{4-} als aromatisches System wird nicht durch *ab initio*-Rechnungen auf HF- [114;131] oder B3LYP [114]-Niveau gestützt, welche die Auswertung der Hesse-Matrix einschließen. Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF [147;237–241;243;247;248] des Cyclohexaphosphidanions P_6^{4-} deutet auf eine lokalisierte P=P-Doppelbindung (Abbildung 129d–e).

Aus Abbildung 129d–f und Tabelle 53 kann entnommen werden, dass vier negative Formalladungen an den Phosphoratomen P_2 und P_3 lokalisiert sind, da diese Atome je zwei monosynaptische Valenzbassins (zwei freie Elektronenpaare) tragen, die jeweils eine Population von fast zwei Elektronen aufweisen. Für die Phosphoratome P_1 findet man je nur ein monosynaptisches Valenzbassin mit einer hohen Population von 3.04 Elektronen und einer sehr hohen Varianz von 1.31, was einen sehr hohen Grad an Elektronendelokalisation anzeigt.

Die errechnete Bindungslänge nimmt von $\text{P}_3\text{-P}_3$ (2.2377 Å) über $\text{P}_2\text{-P}_3$ zu $\text{P}_1\text{-P}_1$ (2.0988 Å) ab. Die Population der langen Bindung beträgt 1.81 Elektronen mit einer

Varianz von 1.04, wohingegen die Population der kurzen Bindung mit 2.46 Elektronen und einer sehr hohen Varianz of 1.27 deutlich erhöht ist, was wiederum Delokalisation anzeigt. Die Kovarianzmatrix zeigt Werte von -0.13 (4.3%) für den Austausch zwischen den monosynaptischen Valenzbassins an den beiden P_1 Atomen, aber bloß -0.06 (2%) für die Delokalisation zwischen den monosynaptischen Valenzbassins von P_1 nach P_2 . Die Kovarianz ist sogar noch niedriger für den Austausch von P_2 nach P_3 oder von P_3 nach P_3 . Zusätzlich liegt eine hohe Kovarianz von -0.34 (11.2%) zwischen $V(P_1)$ und $V(P_1, P_1)$ vor. Auch zwischen $V(P_1)$ und $V(P_1, P_2)$ tritt ein wenig Delokalisation auf, was dessen höhere Population erklärt. Folglich ist die Bindung zwischen den beiden P_1 -Atomen keine Doppelbindung im Sinne einer $C=C$ -Doppelbindung, da ein großer Beitrag zur Bindung von den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome P_1 beigesteuert wird.

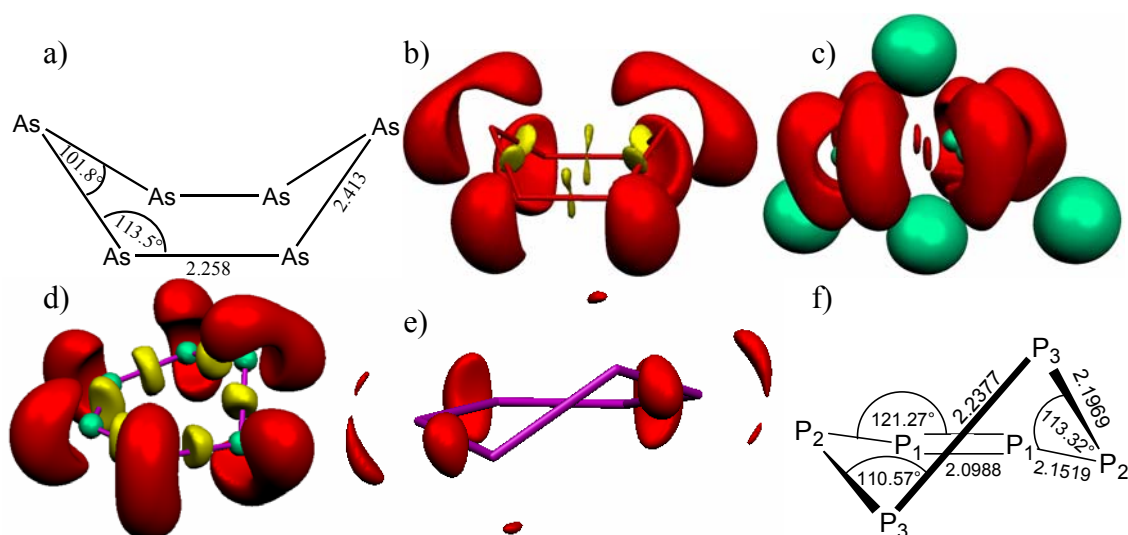


Abbildung 129a) zeigt die berechnete Struktur des freien As_6^{4-} Anions. b) zeigt die reduzierbaren Lokalisationsdomänen des Bootkonformers von As_6^{4-} mit $\eta(r) = 0.81$. c) zeigt die reduzierbaren Lokalisationsdomänen von Rb_4As_6 mit der Geometrie, wie sie auch in der Kristallstruktur vorliegt mit $\eta(r) = 0.70$. d) zeigt die reduzierbaren Lokalisationsdomänen von P_6^{4-} in C_2 -Symmetrie mit $\eta(r) = 0.82$ und e) mit $\eta(r) = 0.948$. Bei diesem hohen Wert der ELF zeigt sich die Lokalisation negativer Formalladungen, da die P-Atome P_2 und P_3 je zwei monosynaptische Valenzbassins tragen – die Lokalisationsdomänen sind irreduzibel. f) zeigt die berechnete Struktur des freien P_6^{4-} -Anions. Türkis entspricht den Kernbassins, rot den monosynaptischen Valenzbassins und gelb den disynaptischen Valenzbassins.

As₆⁴⁻ Bootkonformer		Rb₄As₆ Kristallgeometrie		P₆⁴⁻ C₂-Symmetrie	
Bassin	Population [e], Varianz	Bassin	Population [e], Varianz	Bassin	Population [e], Varianz
$V(As_{Bug})$	1.93, 1.13 and 2.51, 1.34	<i>Mittleres</i> $V(As)$	2.31, 1.32	$V(P_1)$	3.04, 1.31
				$V(P_2)$	1.98, 1.02
$V(As)$	3.03, 1.53			$V(P_2)$	1.70, 0.98
				$V(P_3)$	2.09, 1.01
				$V(P_3)$	1.91, 1.03
$V(As-As_{Bug})$	2.00, 1.22	<i>Mittleres</i> $V(As-As)$	1.45, 1.00	$V(P_1, P_1)$	2.46, 1.27
				$V(P_1, P_2)$	2.19, 1.17
$V(As-As)$	1.45, 1.00 and 1.45, 1.00			$V(P_2, P_3)$	1.99, 1.09
				$V(P_3, P_3)$	1.81, 1.04

Tabelle 53 zeigt eine Zusammenstellung der Bassinpopulationen und deren Varianz von As₆⁴⁻, Rb₄As₆ und P₆⁴⁻.

Vom pädagogischen Standpunkt aus befriedigt die Übereinstimmung des ELF Modells mit der einfachsten, leicht zu erstellenden Valenzstrichformel von P₆⁴⁻ sehr; selbst die C₂-Symmetrie lässt sich durch einfache VSEPR Überlegungen vorhersagen. Andererseits zeigen unsere Ergebnisse, dass Pn=Pn-Doppelbindungen (Pn = P, As) deutlich vom traditionellen Hybridisierungsmodell abweichen, da große Beiträge zur Doppelbindung von den freien Elektronenpaaren geliefert werden. Ein anderes Modell zur Beschreibung solcher Doppelbindungen im Rahmen des Hybridisierungsdefektkonzepts wurde von Kutzelnigg ausführlich diskutiert.^[295;296]

Wie durch die Charakterisierung von (Rb(18-Krone-6))₂Rb₂As₆ · 6NH₃ und durch die unterstützenden *ab initio*-Berechnungen gezeigt werden konnte, scheinen Pn₆⁴⁻-Molekülanionen außerhalb einer hochkoordinierenden Umgebung nicht planar zu sein. Sie zeigen weder 10π-Aromatizität noch Aromatizität der freien Elektronenpaare.^[154;155]

4.9 Elektronenlokalisierungsfunktion von Hydrogenpolyphosphiden und anderen Polyphosphiden

4.9.1 Das Henicosaphosphidanion P_{21}^{3-}

Für das P_{21}^{3-} -Anion wurde zur Bestimmung seiner ELF und Lokalisationsdomänen eine Einzelpunktrechnung mit röntgenographisch bestimmten Atomkoordinaten und eine Geometrieoptimierung ausgehend von diesen durchgeführt. Abbildung 130 zeigt die ELF von P_{21}^{3-} , die formal negativ geladenen P-Atome sind gut zu erkennen.

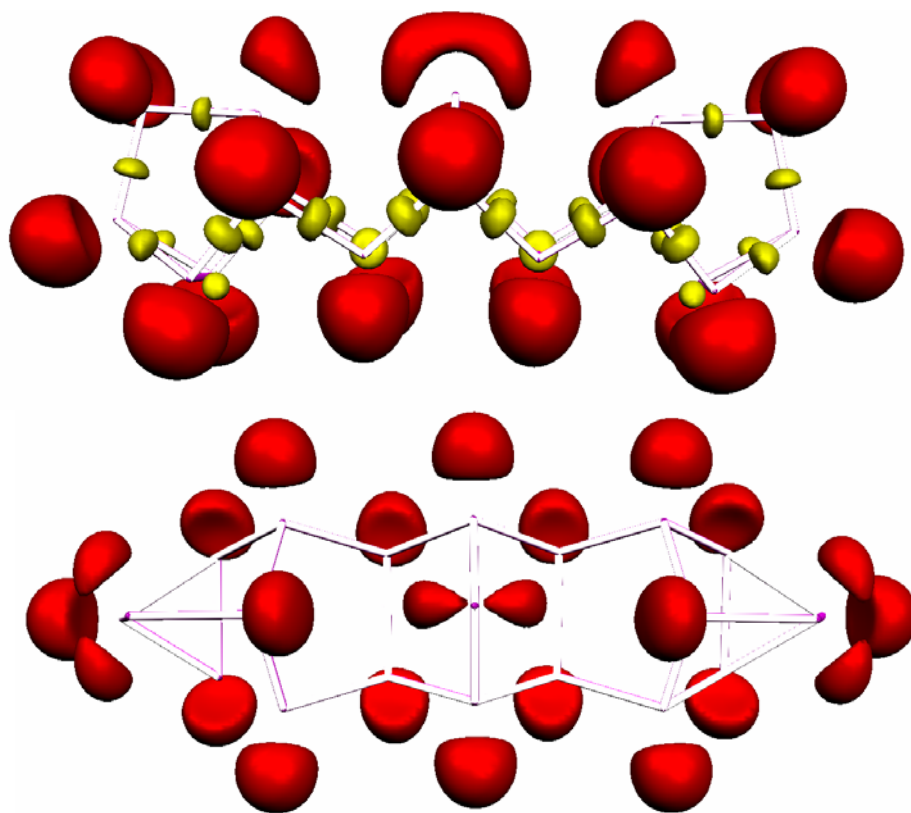


Abbildung 130 zeigt oben eine Seitenansicht der reduzierten Lokalisationsdomänen von P_{21}^{3-} mit $\eta(r) = 0.88$ und unten eine Aufsicht auf die irreduziblen Lokalisationsdomänen mit $\eta(r) = 0.945$. Aus der unteren Abbildung sind die formal negativ geladenen P-Atome besonders gut zu erkennen.

Die Populationsanalyse zeigt keine großen Neuheiten und ist in Tabelle 54 in Vergleich mit P_7^{3-} zusammengefasst, das Benennungsschema der Atome ist in Abbildung 131 gezeigt.

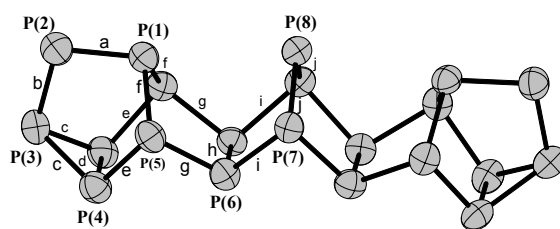


Abbildung 131 zeigt die Benennung der Atome und Bindungen im P_{21}^{3-} -Anion, wobei die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls angewandt wurde.

Bassin	P_{21}^{3-} Population [e]/Varianz	P_7^{3-} Population [e]/Varianz
V(P ₁)	2.10/0.95	2.13/0.93
V(P ₂)	1.98/0.96	1.98/0.96
V(P ₃)	2.24/0.95	2.30/1.00
V(P ₄)	2.28/0.99	wie V(P ₃)
V(P ₅)	2.00/0.91	wie V(P ₂)
V(P ₆)	2.12/0.94	
V(P ₇)	2.10/0.92	
V(P ₈)	1.93/0.99	
V(a)	1.91/1.07	1.84/1.03
V(b)	1.93/1.07	1.94/1.08
V(c)	1.77/1.00	1.71/1.00
V(d)	1.71/1.00	wie V(c)
V(e)	1.93/1.05	wie V(b)
V(f)	1.91/1.03	wie V(a)
V(g)	1.92/1.04	
V(h)	1.88/1.02	
V(i)	1.88/1.04	
V(j)	1.96/1.08	

Tabelle 54 zeigt die Bassinpopulationen und Varianzen ohne Kernbassins von P_{21}^{3-} und P_7^{3-} im Vergleich.

Aus dem vorliegenden Vergleich ist ersichtlich, dass die freien Elektronenpaare und Bindungen im P_{21}^{3-} denen des P_7^{3-} -Anions sehr ähnlich sind, so dass wieder vom Vorliegen von P–P-Einfachbindungen und „gewöhnlichen“ freien Elektronenpaaren ausgegangen werden kann.

4.9.2 Das radikalische P_3^{4-} -Anion

Beim P_3^{4-} ist die Situation eine grundlegend andere, da es sich bei diesem Molekül um ein System mit 19 Valenzelektronen handelt. P_3^{4-} ist also ein Radikalanion, welches im Dublettzustand vorliegen sollte. Es ist isoster im weiteren Sinn (isovalenzelektronisch) zum Ozonidanion O_3^- und ClO_2 -Molekül und isoster im engeren Sinn (isoelektronisch) zum Trisulfidanion S_3^- . Das P_3^{4-} -Anion ist bisher nur in der binären Verbindung K_4P_3 bekannt, es kristallisiert in Form blau-schwarzer, metallisch glänzender Plättchen.^[119]

Das Molekül wurde wegen seines Radikalcharakters mit der unrestricted Hartree-Fock-Methode UHF im Dublettzustand als P_3^{4-} , $K_2P_3^{2-}$ und mit seiner kompletten Koordinationssphäre als $K_{15}P_3^{11+}$ berechnet. Als Basissatz wurde 6-311++G(3df) eingesetzt, alle Rechnungen waren Einzelpunktsrechnungen mit den Geometrien, wie sie röntgenographisch erhalten wurden.

Bassin	Bassinpopulation [e]/Varianz
C(P_{mitte})	9.97/0.44
C(P)	9.98/0.44
$V_1(P_{mitte})$	1.56/0.90
$V_2(P_{mitte})$	1.55/0.90
$V_1(P)$	2.71/1.33
$V_2(P)$	2.62/1.30
$V(P, P_{mitte})$	2.02/1.13
V(Asyn)	0.54/0.38

Tabelle 55: Bassinpopulationen und Varianzen von P_3^{4-}

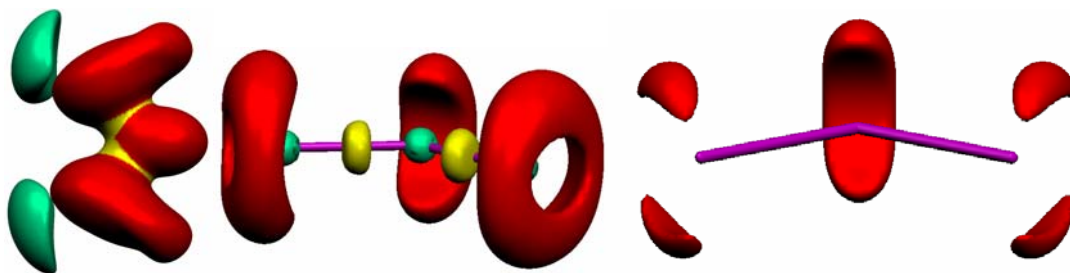


Abbildung 132 zeigt die reduzierten Lokalisationsdomänen von P_3^{4-} mit $\eta(r) = 0.30$ (links), 0.85 (mitte) und 0.90 (rechts). Kernbassins und V(Asyn) sind grün, disynaptische Valenzbassins gelb, monosynaptische Valenzbassins rot gefärbt.

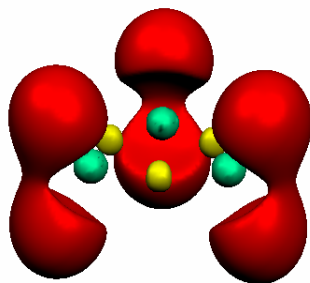
Die Populationsanalyse für P_3^{4-} ist in Tabelle 55 zusammengefasst, die Lokalisationsdomänen von P_3^{4-} sind in Abbildung 132 dargestellt – die Aufspaltung der reduzierten Lokalisationsdomäne am zentralen P-Atom kann nicht mehr graphisch

aufgelöst werden, es handelt sich aber um zwei Lokalisierungsdomänen, das heißt zwei freie Elektronenpaare. Die P–P-Bindung kann als P–P-Einfachbindung aufgefasst werden, welche etwas mehr populiert ist. Zudem ist die $\alpha\alpha$ -Spindichte gegenüber der $\beta\beta$ -Spindichte erhöht, was auf den Radikalcharakter zurückzuführen ist.

Die freien Elektronenpaare zeigen große Delokalisation zwischen sich selbst, zum Beispiel zwischen $V_1(P)$ und $V_2(P)$, aber nicht zwischen freien Elektronenpaaren an verschiedenen P-Atomen – es kommt also keine Mehrfachbindung wie beim P_4^{2-} oder P_6^{4-} in Betracht. Wie das $V(Asyn)$ interpretiert werden soll ist unklar, dieses Valenzbassin tritt in den Rechnungen von $K_2P_3^{2-}$ und $K_{15}P_3^{11+}$ nicht auf. Die Populationsanalyse von $K_2P_3^{2-}$ und $K_{15}P_3^{11+}$ ist relativ gut mit der hier vorliegenden in Übereinstimmung, es kann wiederum nicht auf das signifikante Vorliegen von Mehrfachbindungen geschlossen werden.

4.9.3 Das Cyclotriphosphidanion P_3^{3-}

Das Cyclotriphosphidanion P_3^{3-} ist bisher nur als Ligand in metallorganischen Komplexen bekannt,^[126;297-299] die Isolation des P_3^{3-} in einem binären Festkörper oder Solvatkristall ist bisher nicht gelungen. Die Elektronenlokalisierungsfunktion (Abbildung 133) zeigt, dass jedes P-Atom zwei monosynaptische Valenzbassins trägt, es handelt sich also schon alleine aufgrund der Form nicht um solche freien Elektronenpaare, wie sie im P_4^{2-} und P_5^- vorliegen. Die Populationsanalyse belegt dies, da die Population jedes dieser Bassins 2.12 e beträgt und deren Varianz lediglich 1.03 ist. Die Kovarianz zeigt nur sehr kleine Einträge, also nur wenig Elektronendelokalisation zwischen benachbarten freien Elektronenpaaren.



**Abbildung 133 zeigt die reduzierten Lokalisationsdomänen des P_3^{3-} -Anions bei $h(r) = 0.85$.
Farbcodierung wie oben.**

Die disynaptischen Valenzbassins sind mit 1.65 e (Varianz 1.00) nur sehr gering populierte, im Vergleich zum P_6H_8 läge eine 0.87-fache Bindung vor. Die Kovarianz zeigt, dass am meisten Delokalisation zwischen den freien Elektronenpaaren und der Bindung auftritt, aber auch die Delokalisation zwischen den Bindungen ist deutlich.

Abschließend lässt sich also feststellen, dass das P_3^{3-} -Anion nicht durch den Effekt der Aromatizität der freien Elektronenpaare stabilisiert sein sollte. Zudem scheinen keine Mehrfachbindungsanteile vorzuliegen.

4.9.4 Das $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$, das HP_7^{2-} und das HP_{11}^{2-}

Bei den Hydrogenpolyphosphiden zeigt die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion nichts Neues, so dass darauf nur kurz eingegangen wird. Vom $\text{P}_3\text{H}_2^{3-}$, vom H_2P_7^- und vom $\text{H}_2\text{P}_{11}^-$ liegen noch keine ELF-Analysen vor, da die Geometrieoptimierung bei diesen Spezies – will man Symmetrie berücksichtigen – Probleme bereitet.

Das $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ -Anion (Abbildung 134) weist eine normale Population von 10.06 e mit Varianz 0.46 seiner Phosphorkernbassins auf. Die drei protoniert disynaptischen Valenzbassins haben die gleiche Population von 2.00 e mit Varianz 0.68, was sehr gut mit den P–H-Bindungen im P_6H_8 zu vergleichen ist, da dort die Population der protoniert disynaptischen Valenzbassins auch 2.00 e ist, allerdings ist die Varianz lediglich 0.58. Dies ist darauf zurückzuführen, dass P_6H_8 ein neutrales Molekül, $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ aber ein Dianion ist.

Die disynaptischen Valenzbassins der P–P-Bindungen sind mit 1.71 e (Varianz 1.00) weniger populiert als in der Referenzspezies P_6H_8 (1.89 e, 1.07), formal liegt eine 0.9-fach Bindung vor. An den endständigen P-Atomen liegen zwei monosynaptische Valenzbassins vor, was gut zum erwarteten Bild der formal negativ geladenen P-Atome passt. Deren Population beträgt 2.03 e mit Varianz 1.00, so dass es sich im Vergleich zu den freien Elektronenpaaren an den formal negativ geladenen P-Atomen von P_7^{3-} und P_{11}^{3-} um leicht mehr populierte (0.05 e) monosynaptische Valenzbassins handelt. Das monosynaptische Valenzbassin des zentralen P-Atoms ist mit 2.18 e mit Varianz 0.99 populiert und ist sehr gut mit den freien Elektronenpaaren im P_6H_8 zu vergleichen.

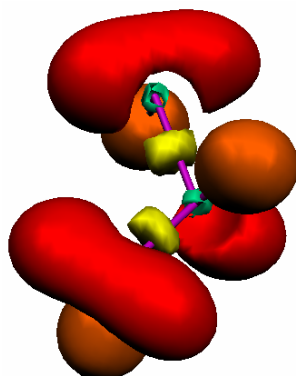


Abbildung 134: Reduzible Lokalisationsdomänen von $\text{P}_3\text{H}_3^{2-}$ in üblicher Farbcodierung bei $\eta(r) = 0.80$ der ELF. Protoniert disynaptische Valenzbassins sind orange.

Bei den Hydrogenpolyphosphiden HP_7^{2-} und HP_{11}^{2-} (Abbildung 135) sind die Unterschiede zu den Stammverbindungen P_7^{3-} und P_{11}^{3-} nur marginal, so dass nur auf die wichtigsten eingegangen wird. Das protoniert disynaptische Valenzbassin hat in beiden Fällen die gleiche Population von 2.03 mit Varianz 0.63, was sehr gut mit obigen Ergebnissen übereinstimmt. Das monosynaptische Valenzbassin an den vormals formal negativ geladenen P-Atomen an HP_7^{2-} und HP_{11}^{2-} kann am besten mit den apikalen P-Atomen verglichen werden, da seine Populationen 2.15 beziehungsweise 2.14 e, mit Varianz 0.90 beziehungsweise 0.89 betragen.

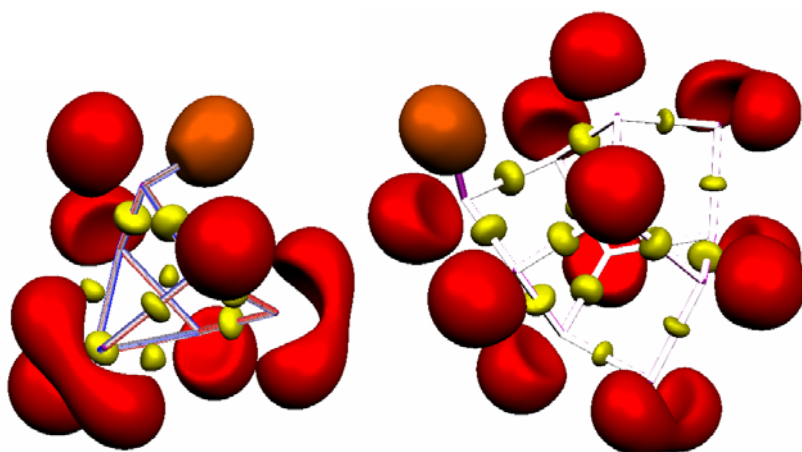


Abbildung 135: Reduzible Lokalisationsdomänen von HP_7^{2-} mit $\eta(r) = 0.89$ (links) und von HP_{11}^{2-} mit $\eta(r) = 0.90$ (rechts). Farbcodierung wie oben.

Zusammenfassend lässt sich also erkennen, dass sich die Bindungssituation in diesen Hydrogenpolyphosphiden nicht wesentlich von der in Polyphosphiden unterscheidet, was Populationen und Varianzen der beteiligten Bassins angeht.

4.10 Hydro-closo-borate

Die Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion von Hydro-*closo*-boraten ist bekannt, allein eine Populationsanalyse scheint bisher nicht durchgeführt worden zu sein.^[300] Abbildung 136 zeigt die Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, in der die trisynaptischen Valenzbassins $\text{V}(\text{B}, \text{B}, \text{B})$ gut zu erkennen sind. Diese bilden den dualen Polyeder des Oktaeders, den Würfel. Man erkennt außerdem, dass erst bei deutlich höherem Wert der ELF die Lokalisationsdomäne des Würfels reduziert wird und man nur seine Eckpunkte erhält. Diese trisynaptischen Valenzbassins erinnern nun an die 3z-2e-Bindung, auf die im Folgenden eingegangen wird.

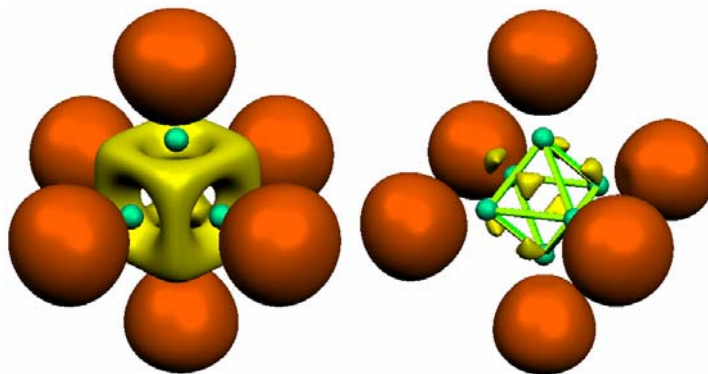


Abbildung 136: Reduzible Lokalisationsdomänen von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ bei $\eta(r) = 0.70$ (links) und irreduzible Lokalisationsdomänen bei $\eta(r) = 0.87$ (rechts). Es wurde die übliche Farbkodierung verwendet, wobei trisynaptische Bassins gelb gezeichnet sind.

Führt man eine Populationsanalyse durch, so zeigt sich für die Kernbassins Erwartetes: Die Population der $\text{C}(\text{B})$ beträgt 2.09 e (Varianz 0.23) was als vollbesetzte 1s-Schale aufgefasst werden kann. Die protoniert disynaptischen Valenzbassins $\text{V}(\text{B}, \text{H})$ sind mit 2.09 e (Varianz 0.50) besetzt, können also als gewöhnliche B–H-Bindungen dieser Systeme angesehen werden. Die Kovarianzmatrix zeigt, dass Elektronendelokalisation hauptsächlich zwischen diesen $\text{V}(\text{B}, \text{H})$ und den assoziierten Kernbassins $\text{V}(\text{B})$ und $\text{V}(\text{H})$ stattfindet, aber kaum (0.48%) zwischen benachbarten $\text{V}(\text{B}, \text{H})$ und zu je 3.83% zwischen einem $\text{V}(\text{B}, \text{H})$ und den vier umliegenden trisynaptischen Valenzbassins $\text{V}(\text{B}, \text{B}, \text{B})$.

Interessant ist nun die Betrachtung der acht trisynaptischen Valenzbassins: Die Population eines solchen Bassins beträgt lediglich 1.60 e (Varianz 0.95), also aufsummiert 12.8 e, wobei nach den Wadeschen Regeln 14 Gerüstelektronen zur

Verfügung stünden. Ein Blick in die Kovarianzmatrix zeigt, dass die Elektronendelokalisation von einem trisynaptischen Valenzbassin zu seinen drei benachbarten Kernbassins je 2.5%, die zu seinen drei benachbarten V(B, H) 5%, aber die zu seinen drei benachbarten trisynaptischen Valenzbassins 8.75% beträgt.

Hierin kann man die in der Literatur diskutierte sphärische Aromatizität der Hydro-*clos*o-borate wieder erkennen,^[157;279] welche also auch im ELF-Modell durch die relativ hohe Varianz der Bassinpopulationen bestätigt wird.

Beim $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ist die Situation analog (Abbildung 137) – die Population der Kernbassins ist 2.07 e (Varianz 0.20), die der protoniert disynaptischen Valenzbassins 2.06 e (Varianz 0.49) und schließlich die der trisynaptischen Valenzbassins 1.22 e (Varianz 0.81). Die trisynaptischen Valenzbassins bilden den dualen Polyeder des Ikosaeders, den Dodekaeder. Die aufsummierten Populationen ergeben 24.4 Elektronen, wobei nach den Wadeschen Regeln 26 Gerüstelektronen zur Verfügung stünden.

Die Kovarianzmatrix zeigt wieder, dass der größte Teil der Elektronendelokalisation zwischen benachbarten, trisynaptischen Valenzbassins stattfindet (9.8%) und sogar noch bis zum übernächsten Nachbarn reicht (1.6%), was die sphärische Aromatizität des Systems wiederum bestätigt. Die Delokalisation in benachbarte Kernbassins ist geringer (1.6%), so, wie auch die Delokalisation in benachbarte protoniert disynaptische Valenzbassins (4.9%) geringer ist.

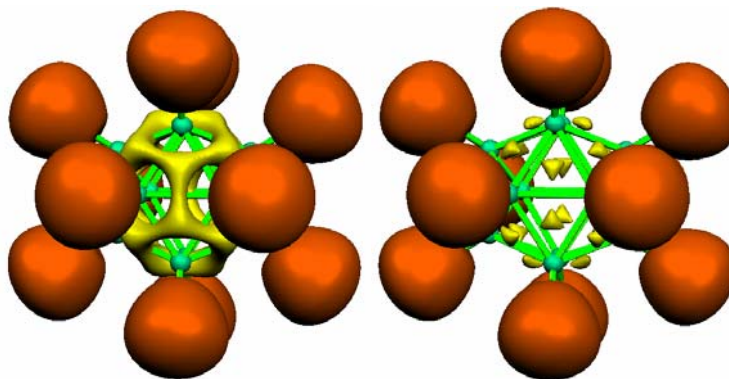


Abbildung 137: Reduzible Lokalisationsdomänen von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ bei $\eta(r) = 0.80$ (links) und irreduzible Lokalisationsdomänen bei $\eta(r) = 0.86$ (rechts). Es wurde die obige Farbcodierung verwendet.

Das $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ verhält sich aufgrund der D_{4d} -Symmetrie anders, was in Abbildung 138 gut zu erkennen ist. So teilen sich die trisynaptischen Valenzbassins in zwei verschiedene irreduzible Lokalisationsdomänen auf, welche apikal und äquatorial genannt werden sollen (zweimal apikal über die oberen und unteren vier

Dreiecksflächen, einmal äquatorial über die verbleibenden acht Dreiecksflächen). Trotz D_{4d} -Symmetrie unterscheiden sich die Populationen der Kernbassins nicht, sie alle sind von 2.07 e populiert (Varianz 0.20). Die protoniert disynaptischen Valenzbassins können in zwei Gruppen, die apikalen und die äquatorialen eingeteilt werden. Erstere sind von 2.09 e populiert (Varianz 0.52), letztere von 2.05 e (Varianz 0.52).

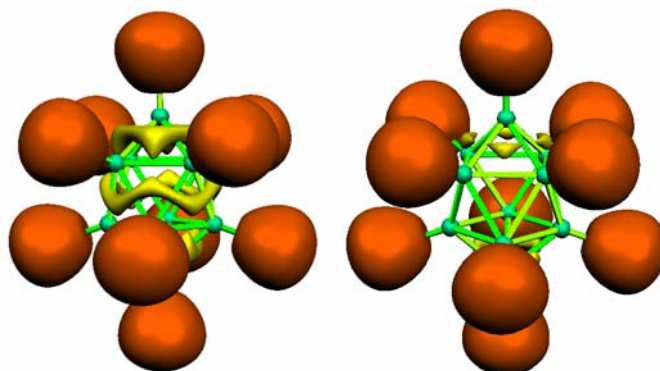


Abbildung 138: Reduzible Lokalisationsdomänen von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ bei $\eta(r) = 0.83$ (links) und irreduzible Lokalisationsdomänen bei $\eta(r) = 0.86$ (rechts). Es wurde obige Farbcodierung verwendet.

Die trisynaptischen Valenzbassins bilden das duale Polyeder dieses zweifach überdachten quadratischen Antiprismas, welches in Abbildung 139 gezeigt ist. Die äquatorialen trisynaptischen Valenzbassins sind je von nur 1.06 e (Varianz 0.76) populiert, die apikalen $V(\text{B}, \text{B}, \text{B})_{\text{apikal}}$ von 1.51 e (Varianz 1.02). Die Kovarianzmatrix zeigt deutliche Elektronendelokalisation über die trisynaptischen Valenzbassins hinweg, wobei die Delokalisation innerhalb der apikalen Domänen 11.9%, innerhalb der equatorialen Domäne 11.3% und zwischen den beiden Domänen 4.0% beträgt. Dies bedeutet, dass man es mit fast separierten aromatischen Bereichen im $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ zu tun hat.

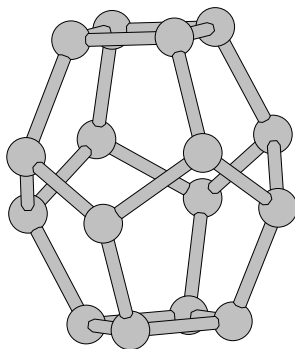


Abbildung 139: Das duale Polyeder des $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions. Es besteht aus acht Fünfecken und zwei Vierecken und hat somit 16 Ecken und 24 Kanten.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Elektronenlokalisierungsfunktion einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der Bindungssituation in Hydro-*closo*-boraten leisten kann, und auch etablierte Konzepte wie das der sphärischen Aromatizität korrekt wiederzugeben vermag.

4.11 Berechnung des Nucleus Independant Chemical Shift NICS als Aromatizitätskriterium

Die Nucleus Independant Chemical Shifts wurden von von Ragué Schleyer et al. als einfaches und effizientes Aromatizitätskriterium eingeführt,^[236;301] wobei negative NICS-Werte Aromatizität, positive NICS-Werte Antiaromatizität und NICS-Werte um Null Nichtaromatizität andeuten.

Die Vorgehensweise zur Berechnung der NICS-Werte mit Gaussian03 ist Folgende: Zunächst wird das gewünschte System bezüglich seiner Geometrie optimiert und mit einer Berechnung der Hesse-Matrix sichergestellt, dass es sich um einen Grundzustand handelt. Anschließend erstellt man sich mit Hilfe der optimierten Geometrie (am besten in kartesischen Koordinaten) eine neue Eingabe für Gaussian03, wobei Bq-Atomen an den gewünschten Punkten eingefügt werden. Bq-Atome haben wie Dummy-Atome keine Kernladung, keine Elektronen, sowie keine Basissätze, allerdings sind sie im Unterschied zu den Dummy-Atomen in Rechnungen präsent, so dass an ihren Koordinaten verschiedene Eigenschaften wie die NICS-Werte berechnet werden können.

Häufige Verwendung finden NICS(0), das Bq-Atom sitzt im Ringzentrum (kartesische Koordinaten 0, 0, 0), NICS(0.5) mit einem Bq-Atom 0.5 Å über dem Ringzentrum (0, 0, 0.5) und NICS(1), wo sich das Bq-Atom 1 Å über dem Ringzentrum befindet. Als Eingabeparameter sollen unbedingt die gleiche Methode und Basis verwendet werden welche auch zur Erzeugung der optimierten Struktur dienten. Die Rechnung wird als SP-Rechnung durchgeführt, als weiteres Schlüsselwort wird NMR verwendet, was zur Berechnung der chemischen Verschiebung mit der GIAO-Methode führt.^[231-233]

Das Vorzeichen der berechneten Werte der isotropen chemischen Verschiebung der Bq-Atome muss zur Anpassung an die Konvention umgekehrt werden. Negative NICS-Werte zeigen dann also Aromatizität, positive Antiaromatizität, NICS-Werte um Null bedeuten Nichtaromatizität.^[235;301]

	HF/6-311++G(3df)			B3LYP/6-311++G(3df)		
	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(0.5)	NICS(1)
P_4^{2-}	0.60	-0.13	-1.43	6.20	4.79	2.25
As_4^{2-}	3.06	2.09	0.15	8.15	6.70	3.84
P_5^-	-15.73	-15.99	-14.96	-16.04	-16.32	-15.31

Tabelle 56: Berechnete NICS-Werte [ppm] für P_4^{2-} , As_4^{2-} und P_5^- . Negative Werte zeigen Aromatizität, Werte um Null Nichtaromatizität und positive Werte Antiaromatizität an.

Nur bei P_5^- zeigt das NICS-Kriterium deutlich die Aromatizität des Systems, wieso für die aromatischen Vierringe P_4^{2-} und As_4^{2-} im HF-Fall nichtaromatische Werte und im B3LYP-Fall antiaromatische Werte angenommen werden, bleibt unklar. Bei diesen Systemen scheint das NICS-Kriterium zu versagen, da die Tieffeldverschiebung für das P_4^{2-} - und das P_5^- -Anion im ^{31}P -NMR-Spektrum eindeutig für Aromatizität sprechen.

5 Zusammenfassung

An dieser Stelle sollen die zentralen Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel stichpunktartig vorgestellt werden.

- Durch die inkongruente Solvation der Cyclohexaphosphide M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) in flüssigem Ammoniak konnte ein alternativer Zugang zu (Hydrogen)Polyphosphiden geschaffen werden. Die Disproportionierungsprodukte der P_6^{4-} -Anionen wurden durch geeignete Gegenionen abgefangen und in einer Reihe neuer Verbindungen röntgenographisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert: In Lösung konnten das P_{11}^{3-} - und das aromatische P_5^- -Anion nachgewiesen werden, wohingegen das P_7^{3-} -, das HP_7^{2-} -, das $P_3H_3^{2-}$ - und das aromatische P_4^{2-} -Anion durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall und teilweise auch NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten. Dadurch wurden tiefgehende Einblicke in die Chemie der Cyclohexaphosphidanionen in flüssigem Ammoniak gewonnen.
- Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie an den Cyclohexaphosphiden Rb_4P_6 und Cs_4P_6 konnte eindeutig gezeigt werden, dass das P_6^{4-} -Anion dieser Verbindungen nicht aromatisch ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei Hochfeldsignale beobachtet, die die kristallographische Punktlagensymmetrie des Anions bestätigen.
- Voraussetzungsfreie Strukturoptimierungen und Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion haben gezeigt, dass ein freies P_6^{4-} -Anion nicht planar ist und eine lokalisierte Doppelbindung enthält. Diese Doppelbindung ist keine im herkömmlichen Sinn, da der Doppelbindungsanteil maßgeblich durch die freien Elektronenpaare und nicht durch die Bindung zwischen den beiden beteiligten Phosphoratomen zustande kommt.
- Es ist erstmals gelungen, das Henicosaphosphidanion P_{21}^{3-} in zwei Verbindungen in flüssigem Ammoniak darzustellen und zu charakterisieren. Dies gelang unter anderem durch inkongruente Solvation.
- Das Cyclotetraphosphidanion P_4^{2-} in der Verbindung $Cs_2P_4 \cdot 2NH_3$ konnte durch Reaktion von Cäsium mit Diphosphan(4) in flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Hier wurde gezeigt, dass das aromatische P_4^{2-} -Anion auch ausserhalb

der hochkoordinierenden Umgebung im $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ in molekularer Form als $[\text{K}(\text{18C6})]_2\text{P}_4^-$ und $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2\text{P}_4^-$ -Einheit stabil ist. Das P_4^{2-} -Anion ist gelöst in flüssigem Ammoniak mindestens anderthalb Jahre beständig, zudem liegt es bis mindestens 50 °C unzersetzt in flüssigem Ammoniak vor, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt werden konnte. Somit kann das P_4^{2-} -Anion als recht stabil angesehen werden.

- Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion wurde für verschiedene Phosphorspezies wie weißen Phosphor P_4 , für die Anionen P_7^{3-} , P_{11}^{3-} , HP_{11}^{2-} , HP_7^{2-} und weitere sowie für die Aromaten P_5^- und P_4^{2-} durchgeführt. Hierdurch konnten die chemischen Bindungen in den Polyphosphiden charakterisiert und miteinander verglichen werden. Es zeigte sich, dass es sich bei allen P–P-Bindungen im Mittel um Einfachbindungen handelt.
- Die Aromatizität der Polyphosphide P_5^- und P_4^{2-} und damit auch der zu erwartende Mehrfachbindungsanteil kommt im ELF-Modell durch Elektronendelokalisation über die freien Elektronenpaare der Phosphoratome, und nicht wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffatomen durch die Elektronendelokalisation über die Element–Element-Bindungen zustande. Dies gilt auch für die aromatischen Moleküle N_4^{2-} , As_4^{2-} und S_4^{2+} . Um diesem grundlegenden Unterschied zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aromaten wie P_5^- oder P_4^{2-} gerecht zu werden, wurde zu deren Beschreibung der Begriff „Aromatizität der freien Elektronenpaare“ vorgeschlagen.
- Bei den Hydro-*closo*-boraten hat sich gezeigt, dass bekannte Konzepte wie die 3z2e-Bindung und die sphärische Aromatizität im Rahmen der ELF-Analyse bestätigt werden können. Es ist zudem gelungen die Chemie der Hydro-*closo*-borate in flüssigem Ammoniak zu etablieren.
- Weiterhin konnten mittels eher unkonventioneller Methoden einige Amide und Amid-Ammoniakate synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden, wobei das Hauptaugenmerk auf der Aufklärung anionischer N–H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen lag.

6 Ausblick

- Der Zugang zu (Hydrogen)Polyphosphiden durch inkongruente Solvatation hat sich als interessant und ertragsreich herausgestellt. Man sollte nun einerseits die Chemie der sich in flüssigem Ammoniak inkongruent lösenden Phasen M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$) und $M_4P_{21}I$ ($M = K, Rb$) weiter ausbauen, um einen noch breiteren Eindruck über die mögliche Produktvielfalt zu gewinnen. Anschließend sollte gezielt der Einfluss der Dihydrogenphosphidionenkonzentration auf das Produktspektrum untersucht werden, da das PH_2^- -Anion regelmäßig in inkongruenten Solvatationsexperimenten entstand.
- Weiterhin ist es erstrebenswert neue, sich inkongruent in flüssigem Ammoniak lösende Festkörperphasen zu finden. Geeignete Kandidaten könnten hierfür Polyphosphide wie das Ca_5P_8 ^[302] sein, in dem das P_8^{10-} -Anion mit der Gestalt eines gestaffelten Ethanmoleküls vorliegt, oder auch die $M^I P_{15}$ -Phasen ($M^I = Na, K, Rb, Cs$), welche ${}^1_∞[P_{15}^-]$ -Röhren enthalten.^[1;46] Hier gilt es auszuprobieren.
- Die Chemie des Diphosphan(4) ist ausbauenswert. Hier sollte zunächst ein Schwerpunkt auf die bessere Quantifizierbarkeit der einzusetzenden Menge an Diphosphan(4) gelegt werden, was mittels Kanülen aus Teflon möglich sein sollte. Dann können die Reaktionen von P_2H_4 mit Alkali- und Erdalkalimetallen, aber auch mit den verschiedenen Modifikationen des Phosphors eingehender untersucht werden.
- Es wäre wünschenswert, das schwarze Produkt der Diphosphan(4)-Ammoniak-Reaktion eingehender mit spektroskopischen Methoden wie Raman- oder IR-Spektroskopie und mittels Elementaranalysen zu untersuchen, und so einen besseren Eindruck über die Reproduzierbarkeit dieser Reaktion zu gewinnen. Anschließend kann eine Strukturaufklärung mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie unternommen werden.
- Die Chemie der Hydro-*closo*-borate in flüssigem Ammoniak sollte in jedem Falle fortgeführt werden. Als nächste Schritte stehen hier die Protonierung der Hydro-*closo*-borate mit sauren Ionenaustauschern oder Tribromiden an. Weiterhin sollte mit komplexierten oder großen organischen Kationen versucht

werden, ob Hydro-*closo*-borate N–H···H-Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können.

- Amide und Amid-Ammoniakate stellen eine interessante Verbindungsklasse hinsichtlich des Aufbaus von Wasserstoffbrückenbindungen dar. Durch den Einsatz komplexierter Alkalimetallkationen oder großer organischer Kationen sollte es möglich sein, große anionische Wasserstoffbrückenbindungssysteme zu stabilisieren und diese röntgenographisch und mit Neutronenbeugung zu untersuchen.
- Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion trägt sehr zum chemischen Verständnis von Molekülen und Festkörpern bei und sollte weiterhin als Hilfsmittel eingesetzt werden. Es sollte gezielt versucht werden, auch die Elektronenlokalisierungsfunktion der Zintl-Anionen der höheren Hauptgruppenelemente zu berechnen, um die Bindungssituation mit den leichteren Zintl-Anionen vergleichen zu können. Hochinteressant wäre auch die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion für Silizide und Germanide, sowie für heteroatomare Zintl-Anionen.

7 Anhang

7.1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

7.1.1 $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	5000	5000	0	24(1)	H(1A)	4631	3422	1218	55
K(2)	13137(1)	2664(1)	2375(1)	26(1)	H(1B)	3330	3834	1068	55
K(3)	18396(1)	-48(1)	3771(1)	35(1)	H(1C)	4581	4617	1748	55
K(4)	15000	0	5000	44(1)	H(2A)	16136	-1982	4058	65
P(1)	11794(1)	1411(1)	4075(1)	29(1)	H(2B)	16230	-2632	3201	65
P(2)	13877(1)	1741(1)	3995(1)	27(1)	H(2C)	15324	-1783	3291	65
P(3)	11630(1)	-305(1)	4236(1)	33(1)	H(3A)	16785	2056	3883	67
P(4)	10528(1)	946(1)	2743(1)	29(1)	H(3B)	18244	2672	4143	67
P(5)	11469(1)	-410(1)	2166(1)	28(1)	H(3C)	17670	2363	4776	67
P(6)	13710(1)	133(1)	2992(1)	26(1)	H(1)	10950(60)	4350(50)	3940(40)	107(18)
P(7)	12169(1)	-1265(1)	3143(1)	30(1)	H(2)	10680(80)	3570(70)	4200(50)	150(30)
O(1)	7570(1)	4449(1)	145(1)	26(1)	H(3)	10630(80)	4670(70)	4570(50)	160(30)
O(2)	7403(2)	6784(1)	1026(1)	27(1)	H(4)	9860(40)	-2400(40)	3900(20)	67(11)
O(3)	4817(2)	7074(1)	1202(1)	27(1)	H(5)	9710(20)	-3100(20)	4174(14)	0(5)
O(4)	12139(2)	4741(2)	2917(1)	35(1)	H(6)	8920(50)	-2560(40)	4500(30)	96(15)
O(5)	15005(2)	5054(1)	3403(1)	34(1)	H(1D)	8736	5809	55	33
O(6)	16217(2)	3193(2)	2731(1)	36(1)	H(1E)	9573	5169	633	33
O(7)	14845(2)	1444(2)	1153(1)	47(1)	H(2D)	8453	5919	1684	36
O(8)	11958(2)	1296(2)	624(1)	44(1)	H(2E)	9405	6950	1552	36
O(9)	10759(2)	3255(2)	1214(1)	41(1)	H(3D)	18044	-1666	1981	39
N(1)	4258(2)	4056(2)	1217(1)	36(1)	H(3E)	17226	-2679	2202	39
N(2)	16131(2)	-1937(2)	3541(1)	44(1)	H(4A)	5869	8692	1956	38
N(3)	17647(2)	2128(2)	4219(2)	44(1)	H(4B)	5960	8339	1000	38
N(4)	10434(3)	4114(3)	4206(2)	50(1)	H(5A)	3549	7722	473	37
N(5)	9178(4)	-3017(3)	3901(3)	70(1)	H(5B)	3451	8042	1426	37
C(1)	8708(2)	5435(2)	486(1)	28(1)	H(6A)	2476	5981	1079	35
C(2)	8570(2)	6310(2)	1273(1)	30(1)	H(6B)	1508	6612	558	35
C(3)	17254(2)	-2346(2)	1749(1)	33(1)	H(7A)	12565	6220	3918	53
C(4)	5951(2)	8044(2)	1474(1)	31(1)	H(7B)	13286	6336	3215	53
C(5)	3555(2)	7413(2)	942(2)	31(1)	H(8A)	14870	6235	4460	49
C(6)	2390(2)	6363(2)	644(1)	29(1)	H(8B)	14013	4932	4244	49
C(7)	13029(3)	5811(2)	3516(2)	44(1)	H(9A)	16176	4409	4185	50
C(8)	14278(3)	5520(2)	3992(2)	41(1)	H(9B)	16879	5691	4242	50
C(9)	16303(2)	4915(2)	3846(2)	42(1)	H(10A)	17011	4823	2824	52
C(10)	16984(2)	4369(2)	3210(2)	43(1)	H(10B)	17936	4364	3504	52
C(11)	16924(3)	2537(3)	2215(2)	47(1)	H(11A)	17809	2488	2577	57
C(12)	16029(3)	1335(3)	1737(2)	51(1)	H(11B)	17110	2919	1812	57
C(13)	13861(4)	370(2)	719(2)	53(1)	H(12A)	16526	814	1422	61
C(14)	12684(4)	602(2)	132(2)	59(1)	H(12B)	15757	990	2138	61
C(15)	10804(4)	1532(3)	103(2)	61(1)	H(13A)	13551	78	1132	63
C(16)	10000(3)	2103(3)	665(2)	58(1)	H(13B)	14263	-231	389	63
C(17)	10069(2)	3765(3)	1804(2)	50(1)	H(14A)	13025	1026	-209	70
C(18)	10933(3)	4934(3)	2407(2)	42(1)	H(14B)	12062	-152	-266	70
					H(15A)	10225	790	-342	73
					H(15B)	11109	2061	-182	73
					H(16A)	9113	2151	307	70
					H(16B)	9812	1623	1011	70
					H(17A)	9902	3243	2126	60
					H(17B)	9173	3863	1492	60
					H(18A)	11184	5428	2083	51
					H(18B)	10421	5345	2775	51

Tabelle 57: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_6(18C6)_3(P_7)_2 \cdot 10NH_3$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	23(1)	22(1)	28(1)	7(1)	10(1)	8(1)	N(2)	46(1)	41(1)	43(1)	11(1)	17(1)	7(1)
K(2)	30(1)	24(1)	25(1)	10(1)	8(1)	6(1)	N(3)	42(1)	47(1)	51(1)	22(1)	15(1)	15(1)
K(3)	32(1)	41(1)	32(1)	11(1)	11(1)	5(1)	N(4)	43(1)	63(2)	47(1)	17(1)	14(1)	23(1)
K(4)	46(1)	40(1)	39(1)	16(1)	-4(1)	15(1)	N(5)	74(2)	57(2)	76(2)	14(2)	38(2)	-5(2)
P(1)	36(1)	31(1)	26(1)	11(1)	14(1)	15(1)	C(1)	21(1)	31(1)	33(1)	11(1)	11(1)	8(1)
P(2)	29(1)	22(1)	25(1)	7(1)	2(1)	2(1)	C(2)	24(1)	33(1)	31(1)	9(1)	6(1)	8(1)
P(3)	35(1)	42(1)	34(1)	25(1)	16(1)	11(1)	C(3)	33(1)	27(1)	32(1)	-1(1)	13(1)	6(1)
P(4)	25(1)	34(1)	33(1)	19(1)	8(1)	9(1)	C(4)	35(1)	21(1)	37(1)	4(1)	16(1)	5(1)
P(5)	30(1)	29(1)	21(1)	6(1)	3(1)	2(1)	C(5)	32(1)	24(1)	42(1)	10(1)	17(1)	15(1)
P(6)	26(1)	29(1)	25(1)	9(1)	10(1)	8(1)	C(6)	30(1)	27(1)	36(1)	8(1)	19(1)	14(1)
P(7)	34(1)	20(1)	33(1)	10(1)	7(1)	5(1)	C(7)	62(2)	29(1)	44(1)	7(1)	23(1)	21(1)
O(1)	25(1)	26(1)	31(1)	9(1)	13(1)	7(1)	C(8)	57(2)	30(1)	27(1)	0(1)	10(1)	9(1)
O(2)	26(1)	25(1)	28(1)	4(1)	9(1)	7(1)	C(9)	33(1)	41(1)	39(1)	14(1)	-9(1)	-1(1)
O(3)	27(1)	21(1)	35(1)	8(1)	13(1)	8(1)	C(10)	24(1)	47(2)	56(2)	27(1)	1(1)	-1(1)
O(4)	37(1)	33(1)	43(1)	18(1)	16(1)	18(1)	C(11)	40(1)	64(2)	64(2)	38(2)	33(1)	28(1)
O(5)	35(1)	31(1)	27(1)	7(1)	1(1)	7(1)	C(12)	70(2)	47(2)	69(2)	33(1)	49(2)	41(2)
O(6)	26(1)	37(1)	53(1)	20(1)	18(1)	12(1)	C(13)	87(2)	21(1)	57(2)	4(1)	51(2)	2(1)
O(7)	68(1)	25(1)	54(1)	13(1)	32(1)	9(1)	C(14)	88(2)	36(1)	34(1)	-9(1)	35(1)	-26(2)
O(8)	66(1)	34(1)	23(1)	7(1)	10(1)	-4(1)	C(15)	88(2)	40(1)	29(1)	17(1)	-15(1)	-20(2)
O(9)	31(1)	39(1)	50(1)	24(1)	0(1)	-4(1)	C(16)	40(1)	46(2)	67(2)	36(2)	-26(1)	-18(1)
N(1)	41(1)	33(1)	35(1)	16(1)	7(1)	5(1)	C(17)	26(1)	67(2)	78(2)	54(2)	15(1)	14(1)
							C(18)	38(1)	53(2)	61(2)	38(1)	28(1)	30(1)

Tabelle 58: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_6(18\text{C}6)_3(\text{P}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

7.1.2 (Rb@18C6)₂(P₄)_{0.85}(As₄)_{0.15} · 3NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Rb(1)	9857(1)	2180(1)	495(1)	43(1)	H(3A)	9126	249	-277	70
Rb(2)	12790(1)	1563(1)	2633(1)	46(1)	H(3B)	8646	427	-823	70
P(1)	12468(2)	1070(1)	1340(1)	45(1)	H(4A)	6673	1348	-600	70
As(1)	12468(2)	1070(1)	1340(1)	45(1)	H(4B)	6362	441	-430	70
P(2)	10160(2)	982(1)	1615(1)	46(1)	H(5A)	5121	835	289	82
As(2)	10160(2)	982(1)	1615(1)	46(1)	H(5B)	5053	1667	-1	82
P(3)	10205(2)	2299(1)	1759(1)	43(1)	H(6A)	4840	1837	825	83
As(3)	10205(2)	2299(1)	1759(1)	43(1)	H(6B)	6606	1533	915	83
P(4)	12518(2)	2384(1)	1489(1)	41(1)	H(7A)	7144	2858	1250	74
As(4)	12518(2)	2384(1)	1489(1)	41(1)	H(7B)	5420	3182	1099	74
O(1)	12219(5)	2381(3)	-204(2)	45(1)	H(8A)	6490	4139	590	65
O(2)	9687(5)	1356(3)	-481(2)	51(1)	H(8B)	7077	4290	1132	65
O(3)	7158(5)	1177(3)	83(2)	54(1)	H(9A)	9285	4975	874	69
O(4)	6386(5)	2605(3)	592(2)	51(1)	H(9B)	8920	4756	327	69
O(5)	8679(5)	3816(3)	758(2)	46(1)	H(10A)	11646	4902	547	60
O(6)	11245(5)	3861(3)	214(2)	43(1)	H(10B)	11550	4138	891	60
C(1)	12138(9)	1914(5)	-628(3)	55(2)	H(11A)	13247	3318	444	65
C(2)	11237(9)	1154(5)	-552(3)	54(2)	H(11B)	13484	4133	154	65
C(3)	8699(9)	664(4)	-504(3)	58(2)	H(12A)	12376	3436	-542	61
C(4)	7076(9)	909(5)	-387(3)	58(2)	H(12B)	14027	3079	-336	61
C(5)	5678(9)	1348(5)	241(3)	68(2)	H(13A)	17811	1531	2240	78
C(6)	5851(9)	1808(5)	687(3)	69(3)	H(13B)	16033	1365	2052	78
C(7)	6469(9)	3109(5)	991(3)	62(2)	H(14A)	17323	183	2387	77
C(8)	7120(8)	3910(5)	865(3)	54(2)	H(14B)	17468	635	2887	77
C(9)	9409(9)	4556(5)	632(3)	57(2)	H(15A)	15758	-283	3255	82
C(10)	11089(8)	4389(5)	596(3)	50(2)	H(15B)	15732	-830	2789	82
C(11)	12840(8)	3639(5)	168(3)	54(2)	H(16A)	12962	-608	2665	103
C(12)	12929(8)	3153(5)	-271(3)	51(2)	H(16B)	13449	-1112	3135	103
O(7)	16281(5)	1994(3)	2650(2)	50(1)	H(17A)	11074	-705	3432	90
O(8)	15310(6)	352(3)	2654(2)	55(1)	H(17B)	10624	-184	2965	90
O(9)	12855(6)	5(3)	3244(2)	58(2)	H(18A)	9472	316	3644	97
O(10)	10471(6)	1187(4)	3320(2)	64(2)	H(18B)	11187	540	3869	97
O(11)	11624(5)	2786(3)	3404(2)	57(1)	H(19A)	10183	1840	3901	84
O(12)	14154(5)	3214(3)	2887(2)	49(1)	H(19B)	8615	1728	3562	84
C(13)	16772(9)	1391(5)	2337(3)	65(2)	H(20A)	9642	2595	3011	83
C(14)	16836(10)	591(5)	2581(3)	64(2)	H(20B)	9426	3042	3500	83
C(15)	15218(11)	-374(5)	2938(3)	68(2)	H(21A)	11546	3983	3484	73
C(16)	13525(12)	-577(6)	2982(4)	86(3)	H(21B)	11413	3696	2945	73
C(17)	11188(10)	-170(5)	3282(3)	75(3)	H(22A)	13877	4266	3197	75
C(18)	10530(11)	472(6)	3569(4)	80(3)	H(22B)	14165	3522	3556	75
C(19)	9745(9)	1831(6)	3568(3)	70(3)	H(23A)	16433	3288	3114	71
C(20)	10009(9)	2613(6)	3349(3)	69(2)	H(23B)	15907	3929	2707	71
C(21)	11942(10)	3591(5)	3261(3)	61(2)	H(24A)	15488	2816	2177	69
C(22)	13630(10)	3690(5)	3250(3)	62(2)	H(24B)	17278	2941	2364	69
C(23)	15776(8)	3365(5)	2815(3)	59(2)	H(1)	8650(70)	3370(60)	-400(30)	70(30)
C(24)	16239(8)	2793(5)	2459(3)	57(2)	H(2)	7340(70)	3250(40)	-210(20)	10(20)
N(1)	7754(12)	3333(6)	-400(4)	65(2)	H(3)	7190(160)	3030(80)	-510(60)	200(80)
N(2)	15026(10)	1506(5)	3666(3)	55(2)	H(4)	14450(60)	1800(30)	3700(20)	5(17)
N(3)	16289(13)	-211(6)	1337(6)	79(3)	H(5)	15720(90)	1540(60)	3440(30)	80(30)
H(1A)	13198	1776	-708	66	H(6)	14190(160)	1140(90)	3520(60)	240(80)
H(1B)	11615	2230	-891	66	H(7)	15700(80)	40(40)	1360(30)	30(30)
H(2A)	11254	796	-830	65	H(8)	16740(90)	0(50)	1500(30)	50(30)
H(2B)	11720	860	-274	65	H(9)	16280(160)	-210(90)	1030(30)	160(70)

Abbildung 140: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

von (Rb@18C6)₂(P₄)_{0.85}(As₄)_{0.15} · 3NH₃

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	43(1)	44(1)	42(1)	0(1)	5(1)	-2(1)	C(10)	56(5)	54(5)	42(4)	-5(4)	8(4)	-8(4)
Rb(2)	46(1)	46(1)	47(1)	6(1)	5(1)	-1(1)	C(11)	49(4)	54(5)	57(5)	9(4)	-2(4)	-14(4)
P(1)	42(1)	37(1)	55(1)	-5(1)	9(1)	-1(1)	C(12)	43(4)	62(5)	50(5)	10(4)	17(3)	0(3)
As(1)	42(1)	37(1)	55(1)	-5(1)	9(1)	-1(1)	O(7)	44(3)	52(3)	57(3)	10(3)	16(2)	0(2)
P(2)	42(1)	39(1)	59(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)	O(8)	67(3)	46(3)	50(3)	3(3)	3(3)	10(3)
As(2)	42(1)	39(1)	59(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)	O(9)	68(3)	36(3)	70(4)	2(3)	-3(3)	-8(3)
P(3)	42(1)	41(1)	48(1)	3(1)	8(1)	2(1)	O(10)	61(3)	72(4)	56(4)	23(3)	-4(3)	-10(3)
As(3)	42(1)	41(1)	48(1)	3(1)	8(1)	2(1)	O(11)	40(3)	76(4)	55(3)	-2(3)	8(2)	14(3)
P(4)	43(1)	38(1)	44(1)	0(1)	9(1)	0(1)	O(12)	54(3)	39(3)	54(3)	-4(2)	1(2)	-4(2)
As(4)	43(1)	38(1)	44(1)	0(1)	9(1)	0(1)	C(13)	54(5)	77(6)	66(6)	-5(5)	16(4)	-2(4)
O(1)	43(3)	49(3)	43(3)	4(2)	5(2)	1(2)	C(14)	69(6)	68(6)	56(5)	-5(4)	8(4)	25(4)
O(2)	49(3)	47(3)	57(3)	-5(2)	3(3)	3(2)	C(15)	94(7)	52(5)	60(5)	-4(4)	12(5)	28(5)
O(3)	45(3)	58(3)	58(4)	8(3)	2(3)	-5(2)	C(16)	98(8)	59(6)	100(8)	8(6)	4(6)	-22(5)
O(4)	41(3)	59(3)	55(3)	7(3)	14(2)	0(2)	C(17)	69(6)	63(6)	88(7)	33(5)	-27(5)	-36(5)
O(5)	44(3)	45(3)	48(3)	3(2)	6(2)	9(2)	C(18)	61(6)	96(8)	85(7)	11(6)	12(5)	-8(5)
O(6)	44(3)	46(3)	40(3)	-1(2)	4(2)	-4(2)	C(19)	47(4)	112(8)	54(5)	-20(5)	17(4)	7(5)
C(1)	52(4)	74(6)	42(4)	1(4)	14(4)	10(4)	C(20)	60(5)	94(7)	53(5)	-1(5)	6(4)	18(5)
C(2)	69(5)	53(5)	41(4)	-4(4)	7(4)	4(4)	C(21)	70(5)	64(6)	50(5)	1(4)	11(4)	19(4)
C(3)	77(6)	40(4)	56(5)	0(4)	-1(4)	-11(4)	C(22)	86(6)	48(5)	52(5)	-2(4)	-4(5)	14(4)
C(4)	60(5)	52(5)	60(6)	10(4)	-11(4)	-16(4)	C(23)	54(4)	45(4)	78(6)	7(4)	-2(4)	-10(4)
C(5)	51(5)	59(5)	98(7)	14(5)	21(5)	-8(4)	C(24)	44(4)	73(6)	55(5)	13(5)	7(4)	-11(4)
C(6)	53(5)	67(6)	91(7)	25(5)	30(5)	-6(4)	N(1)	59(6)	84(6)	52(5)	12(5)	5(5)	-10(5)
C(7)	47(4)	97(7)	43(5)	5(5)	15(4)	15(4)	N(2)	61(5)	55(5)	49(5)	-4(4)	-2(4)	1(4)
C(8)	49(4)	64(5)	49(5)	-18(4)	-2(4)	17(4)	N(3)	61(6)	49(5)	131(12)	-28(6)	14(6)	-3(5)
C(9)	82(6)	46(5)	43(5)	-7(4)	-3(4)	12(4)							

Abbildung 141: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{Rb@18C6})_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15} \cdot 3\text{NH}_3$

7.1.3 [Rb(18C6)(NH₃)₂]₂[Rb(18C6)(NH₃)₂] P₇ · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1827(1)	7664(1)	4431(1)	33(1)	C(1)	1283(6)	4909(3)	4112(2)	45(1)
Rb(2)	1098(1)	9843(1)	2017(1)	37(1)	C(2)	2770(6)	5126(4)	4089(2)	44(1)
Rb(3)	5539(1)	6207(1)	2010(1)	38(1)	C(3)	4751(5)	5967(4)	4631(3)	43(1)
P(1)	2309(2)	7354(1)	2552(1)	37(1)	C(4)	5212(6)	6609(4)	5207(2)	46(1)
P(2)	3540(2)	8205(1)	2095(1)	37(1)	C(5)	4946(6)	8130(4)	5731(3)	52(2)
P(3)	1024(1)	8389(1)	3051(1)	35(1)	C(6)	4194(6)	9000(4)	5686(3)	58(2)
P(4)	3846(2)	7069(1)	3269(1)	35(1)	C(7)	1976(7)	9674(4)	5737(3)	53(2)
P(5)	4327(1)	9216(1)	2858(1)	35(1)	C(8)	−492(6)	10535(4)	4225(2)	48(2)
P(6)	2636(1)	9349(1)	3497(1)	33(1)	C(9)	−1460(6)	8575(4)	5249(2)	47(1)
P(7)	4541(1)	8458(1)	3648(1)	35(1)	C(10)	−1947(6)	7973(4)	4662(2)	49(2)
O(1)	514(4)	5734(2)	4120(2)	41(1)	C(11)	−1629(6)	6498(4)	4078(2)	48(1)
O(2)	3338(4)	5687(2)	4646(2)	40(1)	C(12)	−951(6)	5597(4)	4112(2)	47(1)
O(3)	4531(4)	7468(2)	5206(2)	40(1)	C(13)	3774(6)	10488(4)	939(2)	48(1)
O(4)	2748(4)	8839(2)	5728(2)	42(1)	C(14)	3136(6)	9549(4)	689(2)	47(1)
O(5)	−45(4)	8851(2)	5233(2)	41(1)	C(15)	992(6)	8721(4)	415(2)	47(1)
O(6)	−1290(4)	7104(2)	4638(2)	39(1)	C(16)	−523(6)	8829(4)	369(2)	51(2)
O(7)	3476(4)	10729(2)	1549(2)	43(1)	C(17)	−2400(6)	9132(4)	974(3)	55(2)
O(8)	1665(4)	9600(2)	656(2)	44(1)	C(18)	−2707(7)	9328(4)	1618(3)	56(2)
O(9)	−950(4)	8999(3)	965(2)	45(1)	C(19)	−2336(6)	10466(4)	2511(2)	49(2)
O(10)	−2152(4)	10233(2)	1884(2)	44(1)	C(20)	−1766(6)	11409(4)	2747(3)	48(1)
O(11)	−285(4)	11390(2)	2766(2)	42(1)	C(21)	410(6)	12254(3)	3023(2)	45(1)
O(12)	2370(4)	11932(2)	2489(2)	41(1)	C(22)	1923(6)	12103(4)	3078(2)	44(1)
O(13)	7504(4)	4858(2)	2602(2)	41(1)	C(23)	3811(6)	11728(4)	2496(3)	44(1)
O(14)	4667(4)	4169(3)	2356(2)	46(1)	C(24)	4178(6)	11555(4)	1862(3)	47(1)
O(15)	2900(4)	5005(2)	1551(2)	46(1)	C(25)	6981(6)	4053(4)	2790(3)	50(2)
O(16)	3960(4)	5881(2)	679(2)	45(1)	C(26)	5518(6)	4226(4)	2919(2)	49(2)
O(17)	6763(4)	6608(2)	917(2)	44(1)	C(27)	3223(6)	4316(4)	2413(3)	46(1)
O(18)	8595(4)	5682(2)	1679(2)	43(1)	C(28)	2469(6)	4243(4)	1799(3)	49(1)
N(1)	1471(8)	6770(4)	5695(3)	49(1)	C(29)	2103(6)	5088(4)	989(2)	50(2)
N(2)	168(7)	11561(4)	1252(3)	84(2)	C(30)	2539(6)	5953(4)	810(3)	47(1)
N(3)	6029(7)	4178(4)	1090(2)	67(2)	C(31)	4424(6)	6671(4)	471(2)	48(2)
N(4)	7371(7)	7720(4)	2764(3)	38(1)	C(32)	5923(6)	6531(4)	356(2)	48(1)
N(5)	−3165(10)	11955(6)	909(4)	132(3)	C(33)	8193(6)	6475(4)	854(2)	47(1)
N(6)	9229(8)	3435(5)	637(3)	98(2)	C(34)	8965(6)	6510(4)	1467(3)	48(1)
					C(35)	9330(6)	5653(4)	2258(2)	43(1)
					C(36)	8891(6)	4767(4)	2443(2)	46(1)
Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	2110(60)	6470(40)	5460(20)	39(14)	H(16B)	−993	8262	131	61
H(2)	1770(60)	7280(40)	5800(30)	44(19)	H(17A)	−2922	8571	756	66
H(3)	710(90)	6840(60)	5530(40)	90(30)	H(17B)	−2687	9657	775	66
H(7)	5200(60)	4680(40)	900(30)	75(19)	H(18A)	−3720	9305	1636	67
H(8)	5410(60)	4120(40)	1370(30)	60(20)	H(18B)	−2274	8861	1837	67
H(9)	7010(80)	4700(60)	1250(40)	160(40)	H(19A)	−1848	10019	2733	59
H(10)	7120(60)	7660(40)	3030(30)	33(19)	H(19B)	−3333	10438	2563	59
H(11)	6940(60)	8090(40)	2660(20)	37(18)	H(20A)	−2144	11839	2485	58
H(12)	8030(70)	7990(40)	2840(30)	50(20)	H(20B)	−2031	11626	3155	58
H(1A)	931	4443	3757	54	H(21A)	114	12487	3423	54
H(1B)	1175	4650	4476	54	H(21B)	175	12717	2765	54
H(2A)	3287	4546	4016	53	H(22A)	2419	12654	3323	53
H(2B)	2863	5460	3754	53	H(22B)	2137	11568	3278	53
H(3A)	4821	6285	4287	52	H(23A)	4008	11175	2680	53
H(3B)	5348	5420	4585	52	H(23B)	4376	12254	2738	53
H(4A)	4976	6334	5550	55	H(24A)	3891	12081	1664	56
H(4B)	6229	6711	5249	55	H(24B)	5192	11490	1861	56
H(5A)	5959	8249	5769	63	H(25A)	7555	3934	3153	60
H(5B)	4724	7893	6090	63	H(25B)	7013	3505	2469	60
H(6A)	4575	9501	6014	70	H(26A)	5203	3759	3141	59
H(6B)	4309	9190	5299	70	H(26B)	5454	4845	3167	59
H(7A)	2068	9925	5368	63	H(27A)	3098	4935	2652	55
H(7B)	2345	10144	6086	63	H(27B)	2853	3847	2619	55
H(8A)	37	9958	4179	57	H(28A)	2687	3655	1544	58
H(8B)	−404	10831	3873	57	H(28B)	1457	4256	1820	58
H(9A)	−2044	9126	5315	56	H(29A)	1102	5100	1036	60
H(9B)	−1523	8232	5581	56	H(29B)	2267	4552	676	60
H(10A)	−2966	7883	4623	59	H(30A)	1934	6060	451	56
H(10B)	−1710	8269	4328	59	H(30B)	2453	6482	1139	56
H(11A)	−1297	6770	3751	58	H(31A)	4346	7234	776	57
H(11B)	−2646	6404	3994	58	H(31B)	3851	6746	97	57
H(12A)	−1153	5377	4480	56	H(32A)	6024	5913	111	57
H(12B)	−1309	5127	3760	56	H(32B)	6221	7002	134	57
H(13A)	4789	10477	922	57	H(33A)	8554	6965	662	57
H(13B)	3378	10947	702	57	H(33B)	8320	5870	599	57
H(14A)	3414	9326	285	57	H(34A)	9977	6539	1445	57
H(14B)	3467	9107	951	57	H(34B)	8710	7065	1744	57
H(15A)	1268	8272	679	56	H(35A)	9101	6193	2554	51
H(15B)	1276	8483	13	56	H(35B)	10343	5664	2237	51
H(16A)	−784	9353	164	61	H(36A)	8930	4242	2107	56
					H(36B)	9526	4646	2789	56

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18C6)(NH₃)₂]₂[Rb(18C6)(NH₃)₂] P₇ · 2NH₃

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	36(1)	35(1)	29(1)	8(1)	3(1)	4(1)	C(1)	68(4)	31(3)	32(3)	3(2)	-4(3)	0(3)
Rb(2)	39(1)	40(1)	32(1)	9(1)	1(1)	9(1)	C(2)	54(4)	45(3)	31(3)	6(2)	-4(3)	13(3)
Rb(3)	39(1)	40(1)	35(1)	4(1)	3(1)	6(1)	C(3)	35(3)	48(3)	51(3)	18(3)	7(3)	15(3)
P(1)	42(1)	33(1)	32(1)	1(1)	-2(1)	0(1)	C(4)	41(3)	52(3)	47(3)	21(3)	-4(3)	10(3)
P(2)	43(1)	41(1)	29(1)	9(1)	5(1)	13(1)	C(5)	37(3)	66(4)	48(4)	-1(3)	-1(3)	-7(3)
P(3)	29(1)	44(1)	34(1)	11(1)	1(1)	4(1)	C(6)	45(4)	63(4)	58(4)	-9(3)	2(3)	-22(3)
P(4)	43(1)	32(1)	33(1)	9(1)	7(1)	10(1)	C(7)	76(5)	36(3)	44(3)	0(2)	11(3)	2(3)
P(5)	34(1)	32(1)	40(1)	9(1)	6(1)	3(1)	C(8)	68(4)	39(3)	38(3)	3(2)	13(3)	14(3)
P(6)	35(1)	33(1)	31(1)	4(1)	4(1)	7(1)	C(9)	48(4)	52(3)	42(3)	12(3)	4(3)	17(3)
P(7)	33(1)	39(1)	33(1)	6(1)	0(1)	5(1)	C(10)	41(3)	65(4)	44(3)	17(3)	1(3)	17(3)
O(1)	43(2)	33(2)	44(2)	5(2)	0(2)	-4(2)	C(11)	41(3)	66(4)	36(3)	6(3)	4(3)	1(3)
O(2)	41(2)	46(2)	33(2)	9(2)	0(2)	3(2)	C(12)	50(4)	54(3)	34(3)	0(3)	6(3)	-12(3)
O(3)	37(2)	43(2)	38(2)	8(2)	-5(2)	3(2)	C(13)	45(4)	60(4)	38(3)	4(3)	10(3)	6(3)
O(4)	43(2)	34(2)	45(2)	1(2)	5(2)	-5(2)	C(14)	51(4)	54(3)	38(3)	11(3)	6(3)	8(3)
O(5)	46(2)	41(2)	34(2)	4(2)	9(2)	10(2)	C(15)	63(4)	40(3)	37(3)	3(2)	9(3)	3(3)
O(6)	41(2)	41(2)	32(2)	5(2)	-2(2)	4(2)	C(16)	61(4)	56(4)	33(3)	9(3)	-8(3)	-6(3)
O(7)	43(2)	48(2)	38(2)	7(2)	6(2)	1(2)	C(17)	54(4)	55(4)	53(4)	11(3)	-11(3)	-8(3)
O(8)	46(2)	48(2)	35(2)	6(2)	0(2)	7(2)	C(18)	52(4)	62(4)	58(4)	19(3)	11(3)	-3(3)
O(9)	46(2)	55(2)	35(2)	11(2)	1(2)	1(2)	C(19)	44(3)	65(4)	44(3)	22(3)	10(3)	12(3)
O(10)	37(2)	51(2)	44(2)	12(2)	3(2)	1(2)	C(20)	46(3)	57(4)	43(3)	7(3)	15(3)	12(3)
O(11)	46(2)	38(2)	44(2)	8(2)	8(2)	6(2)	C(21)	60(4)	35(3)	42(3)	6(2)	11(3)	6(3)
O(12)	43(2)	43(2)	36(2)	8(2)	2(2)	5(2)	C(22)	52(4)	41(3)	35(3)	-1(2)	-3(3)	-4(3)
O(13)	43(2)	37(2)	44(2)	10(2)	0(2)	5(2)	C(23)	40(3)	41(3)	48(3)	7(3)	-1(3)	0(3)
O(14)	41(2)	52(2)	42(2)	6(2)	0(2)	-4(2)	C(24)	41(3)	44(3)	53(4)	9(3)	0(3)	5(3)
O(15)	44(2)	47(2)	44(2)	6(2)	-1(2)	-3(2)	C(25)	67(4)	38(3)	43(3)	8(3)	-8(3)	0(3)
O(16)	43(2)	50(2)	41(2)	8(2)	5(2)	12(2)	C(26)	67(4)	41(3)	35(3)	1(2)	1(3)	-7(3)
O(17)	40(2)	55(2)	36(2)	10(2)	3(2)	5(2)	C(27)	48(3)	40(3)	48(3)	5(3)	10(3)	0(3)
O(18)	42(2)	44(2)	40(2)	9(2)	-2(2)	2(2)	C(28)	43(3)	43(3)	59(4)	4(3)	7(3)	0(3)
N(1)	65(4)	38(3)	47(3)	9(2)	17(3)	-1(3)	C(29)	41(3)	59(4)	43(3)	-5(3)	-2(3)	10(3)
N(2)	109(5)	83(4)	64(4)	30(3)	-5(4)	45(4)	C(30)	41(3)	60(4)	41(3)	9(3)	3(3)	14(3)
N(3)	81(4)	67(4)	48(3)	-6(3)	7(3)	22(3)	C(31)	55(4)	54(4)	32(3)	7(3)	-3(3)	15(3)
N(4)	35(3)	40(3)	40(3)	13(2)	3(3)	4(3)	C(32)	52(4)	57(4)	33(3)	9(3)	-1(3)	3(3)
N(5)	147(8)	126(7)	124(7)	0(5)	58(6)	-7(6)	C(33)	40(3)	57(4)	43(3)	8(3)	2(3)	10(3)
N(6)	106(6)	96(5)	88(5)	22(4)	-22(5)	-7(4)	C(34)	38(3)	47(3)	61(4)	17(3)	9(3)	9(3)
							C(35)	39(3)	48(3)	42(3)	10(3)	1(3)	4(3)
							C(36)	48(3)	49(3)	42(3)	8(3)	3(3)	16(3)

**Tabelle 60: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
[Rb(18C6)(NH₃)₂]₂[Rb(18C6)(NH₃)₂] P₇ · 2NH₃**

7.1.4 [Rb(18C6)]₂(P₃H₃)·7.5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	8597(1)	4220(1)	5472(1)	25(1)	N(1)	8492(1)	7301(5)	4069(3)	56(1)	H(14B)	7918	1280	-2188	35
Rb(2)	8772(1)	965(1)	887(1)	25(1)	N(2)	7901(1)	1116(4)	1231(2)	47(1)	H(15A)	7830	-963	-1592	31
P(1)	8028(1)	4205(1)	3007(1)	40(1)	N(3)	9244(1)	-340(4)	-1000(3)	43(1)	H(15B)	7917	-470	-454	31
P(2)	8595(1)	3920(1)	2400(1)	31(1)	N(4)	8741(2)	545(4)	3195(3)	83(2)	H(16A)	8084	-2767	-663	31
P(3)	9126(1)	4501(1)	3404(1)	36(1)	N(5)	7826(1)	7402(4)	1395(3)	49(1)	H(16B)	8422	-2288	-1312	31
O(1)	9296(1)	5668(2)	6612(1)	27(1)	N(6)	7897(1)	4468(3)	-25(3)	43(1)	H(17A)	8955	-3101	-131	34
O(2)	9403(1)	2892(2)	6373(1)	29(1)	N(7)	9512(2)	7590(5)	4726(3)	74(1)	H(17B)	8609	-3749	418	34
O(3)	8724(1)	1319(2)	5649(2)	30(1)	N(8)	10000	-3187(5)	0	76(2)	H(18A)	8845	-2464	1887	37
O(4)	7970(1)	2222(2)	5997(1)	25(1)	H(1)	8047(9)	3250(30)	3250(20)	21(7)	H(18B)	9162	-3543	1619	37
O(5)	7838(1)	4939(2)	6256(1)	26(1)	H(2)	8558(13)	5070(40)	1830(30)	56(12)	H(19A)	9664	-2214	2505	45
O(6)	8532(1)	6473(2)	7030(1)	24(1)	H(3)	9347(16)	3310(60)	3200(40)	87(17)	H(19B)	9359	-1060	2707	45
C(1)	9669(1)	5014(3)	6874(2)	31(1)	H(1A)	9692	4699	7574	38	H(20A)	10019	-232	2683	42
C(2)	9694(1)	3858(3)	6182(2)	32(1)	H(1B)	9889	5642	6814	38	H(20B)	9994	-672	1534	42
C(3)	9417(1)	1745(3)	5762(2)	32(1)	H(2A)	9644	4159	5479	38	H(21A)	10042	1433	901	35
C(4)	9107(1)	773(3)	5985(2)	32(1)	H(2B)	9962	3460	6295	38	H(21B)	10121	1996	2021	35
C(5)	8407(1)	422(3)	5792(2)	30(1)	H(3A)	9682	1329	5891	38	H(22A)	9537	3372	1652	35
C(6)	8017(1)	1060(3)	5414(2)	31(1)	H(3B)	9370	2003	5048	38	H(22B)	9883	3764	1001	35
C(7)	7586(1)	2809(3)	5733(2)	30(1)	H(4A)	9142	-78	5638	39	H(23A)	9414	4685	-215	36
C(8)	7549(1)	3964(3)	6428(2)	29(1)	H(4B)	9132	599	6712	39	H(23B)	9052	4267	376	36
C(9)	7833(1)	6067(3)	6903(2)	26(1)	H(5A)	8415	209	6511	36	H(24A)	8849	4503	-1395	35
C(10)	8150(1)	7024(3)	6672(2)	26(1)	H(5B)	8438	-416	5426	36	H(24B)	9137	3287	-1583	35
C(11)	8845(1)	7391(3)	6894(2)	27(1)	H(6A)	8012	1304	4702	37	H(4)	8380(10)	6480(40)	3810(20)	27(8)
C(12)	9239(1)	6752(3)	7255(2)	29(1)	H(6B)	7797	430	5471	37	H(5)	8723(11)	6890(40)	3960(30)	38(10)
O(7)	8668(1)	2755(2)	-920(1)	26(1)	H(7A)	7375	2147	5800	36	H(6)	8450(20)	7810(70)	3550(50)	120(30)
O(8)	8313(1)	191(2)	-1322(1)	25(1)	H(7B)	7557	3121	5032	36	H(2C)	7858(3)	1850(30)	1510(20)	70
O(9)	8535(1)	-1814(2)	137(1)	25(1)	H(8A)	7279	4350	6301	35	H(2D)	7849(3)	480(30)	1600(20)	70
O(10)	9300(1)	-1681(2)	1288(1)	30(1)	H(8B)	7594	3660	7131	35	H(2E)	7755(4)	1060(30)	676(16)	70
O(11)	9640(1)	847(2)	1764(1)	29(1)	H(9A)	7884	5781	7610	31	H(7)	9335(16)	-700(70)	-420(40)	86(17)
O(12)	9431(1)	2788(2)	224(1)	24(1)	H(9B)	7570	6503	6795	31	H(8)	8976(16)	-450(50)	-1040(30)	72(14)
C(13)	8420(1)	2421(3)	-1824(2)	28(1)	H(10A)	8129	7175	5942	31	H(9)	9337(15)	580(50)	-1030(40)	68(15)
C(14)	8117(1)	1414(3)	-1594(2)	29(1)	H(10B)	8116	7887	7002	31	H(4C)	8736(15)	1270(30)	3470(14)	124
C(15)	8042(1)	-791(3)	-1033(2)	26(1)	H(11A)	8814	8215	7277	32	H(4D)	8938(11)	130(50)	3437(13)	124
C(16)	8269(1)	-2034(3)	-764(2)	26(1)	H(11B)	8834	7627	6179	32	H(4E)	8541(12)	130(50)	3276(5)	124
C(17)	8777(1)	-2952(3)	386(2)	28(1)	H(12A)	9455	7406	7244	34	H(10)	7864(12)	6930(40)	1970(30)	52(12)
C(18)	9021(1)	-2718(3)	1388(2)	31(1)	H(12B)	9240	6432	7949	34	H(11)	8024(14)	7790(50)	1300(30)	62(14)
C(19)	9532(1)	-1396(4)	2226(2)	38(1)	H(13A)	8583	2050	-2316	34	H(13)	8110(12)	4180(50)	-190(30)	56(12)
C(20)	9836(1)	-369(3)	2060(2)	35(1)	H(13B)	8284	3227	-2116	34	H(14)	7778(16)	3810(50)	-330(40)	83(18)
C(21)	9912(1)	1799(3)	1458(2)	30(1)	H(14A)	7978	1736	-1039	35	H(15)	7870(30)	4150(90)	600(50)	170(30)
C(22)	9692(1)	3059(3)	1124(2)	29(1)						H(16)	9360(17)	7260(60)	5220(40)	100(20)
C(23)	9222(1)	3967(3)	-123(2)	30(1)						H(17)	9462(19)	6790(60)	4140(50)	110(20)
C(24)	8971(1)	3673(3)	-1104(2)	29(1)						H(18)	9800(20)	8050(100)	4670(80)	210(50)

Tabelle 61: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Rb(18C6)]₂(P₃H₃) · 7.5NH₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃
Rb(1)	24(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	0(1)	O(7)	27(1)	27(1)	24(1)	3(1)	1(1)
Rb(2)	24(1)	26(1)	25(1)	0(1)	4(1)	0(1)	O(8)	21(1)	24(1)	30(1)	6(1)	2(1)
P(1)	28(1)	59(1)	33(1)	0(1)	1(1)	-3(1)	O(9)	26(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	1(1)
P(2)	34(1)	35(1)	25(1)	-3(1)	5(1)	-5(1)	O(10)	30(1)	32(1)	27(1)	6(1)	-1(1)
P(3)	28(1)	51(1)	29(1)	2(1)	2(1)	4(1)	O(11)	25(1)	27(1)	35(1)	2(1)	3(1)
O(1)	27(1)	22(1)	30(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)	O(12)	25(1)	20(1)	26(1)	-3(1)	-3(1)
O(2)	26(1)	31(1)	31(1)	0(1)	5(1)	1(1)	C(13)	32(1)	28(2)	23(1)	7(1)	-4(1)
O(3)	34(1)	19(1)	36(1)	3(1)	2(1)	2(1)	C(14)	28(1)	32(2)	26(1)	2(1)	-3(1)
O(4)	27(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)	C(15)	24(1)	28(2)	25(1)	2(1)	1(1)
O(5)	26(1)	27(1)	28(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)	C(16)	29(1)	23(2)	25(1)	-4(1)	1(1)
O(6)	24(1)	21(1)	27(1)	0(1)	1(1)	0(1)	C(17)	30(1)	22(2)	33(1)	3(1)	5(1)
C(1)	23(1)	31(2)	39(2)	3(1)	-3(1)	-2(1)	C(18)	31(1)	27(2)	35(1)	9(1)	3(1)
C(2)	22(1)	38(2)	35(2)	4(1)	3(1)	1(1)	C(19)	39(2)	41(2)	31(2)	7(1)	-7(1)
C(3)	31(2)	33(2)	32(1)	1(1)	6(1)	10(1)	C(20)	26(1)	35(2)	40(2)	3(1)	-8(1)
C(4)	37(2)	27(2)	33(1)	3(1)	2(1)	11(1)	C(21)	23(1)	36(2)	29(1)	1(1)	-1(1)
C(5)	40(2)	20(2)	31(1)	1(1)	2(1)	-1(1)	C(22)	30(1)	33(2)	24(1)	-7(1)	-2(1)
C(6)	37(1)	23(2)	31(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)	C(23)	29(1)	23(2)	37(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	25(1)	30(2)	33(1)	4(1)	-6(1)	-3(1)	C(24)	29(1)	30(2)	29(1)	7(1)	4(1)
C(8)	22(1)	33(2)	32(1)	8(1)	4(1)	2(1)	N(1)	56(2)	65(3)	48(2)	-12(2)	10(2)
C(9)	26(1)	26(2)	25(1)	-5(1)	4(1)	7(1)	N(2)	40(2)	53(2)	51(2)	-23(2)	19(1)
C(10)	31(1)	22(2)	23(1)	0(1)	0(1)	6(1)	N(3)	36(2)	46(2)	51(2)	-7(1)	19(1)
C(11)	31(1)	22(2)	27(1)	2(1)	3(1)	-4(1)	N(4)	166(5)	43(2)	43(2)	0(1)	29(2)
C(12)	30(1)	27(2)	28(1)	-2(1)	1(1)	-6(1)	N(5)	32(2)	58(2)	59(2)	14(2)	17(1)
							N(6)	37(2)	32(2)	60(2)	-3(1)	5(1)
							N(7)	89(3)	76(3)	61(2)	4(2)	25(2)
							N(8)	78(4)	37(3)	122(5)	0	46(4)

Tabelle 62: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7.5\text{NH}_3$

7.1.5 $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	1725(1)	1225(1)	2393(1)	17(1)
P(1)	3515(1)	221(1)	-2123(1)	17(1)
P(2)	6065(1)	1065(1)	-65(1)	17(1)
N(1)	3873(5)	3040(2)	5802(5)	27(1)
H(1)	3650(90)	2760(50)	6660(110)	69(17)
H(2)	4930(80)	3530(40)	6510(70)	38(11)
H(3)	2870(110)	3480(50)	5290(100)	70(17)

Tabelle 63: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	16(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
P(1)	16(1)	20(1)	14(1)	1(1)	1(1)	2(1)
P(2)	17(1)	16(1)	20(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
N(1)	30(1)	26(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)

Tabelle 64: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

7.1.6 (Cs(18C6))₂(P₃H₃) · 7NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	9398(1)	1539(1)	−31(1)	24(1)	H(4A)	8247	206	−1258	42
Cs(2)	13095(1)	3422(1)	20(1)	24(1)	H(4B)	8988	333	−2172	42
P(1)	12546(3)	2200(1)	144(2)	33(1)	H(5A)	5384	1480	1522	44
P(2)	10795(3)	2496(1)	777(2)	28(1)	H(5B)	5127	1949	1072	44
P(3)	9908(4)	2840(1)	−349(2)	45(1)	H(6A)	10411	1455	3138	41
O(1)	10418(8)	1244(3)	1855(4)	29(2)	H(6B)	9280	1104	2927	41
O(2)	6956(8)	902(3)	−958(4)	31(2)	H(7A)	8436	1821	3088	39
O(3)	7789(9)	1573(3)	1935(5)	33(2)	H(7B)	9283	1968	2233	39
O(4)	6330(8)	1561(3)	338(5)	31(2)	H(8A)	5274	1115	−1486	45
O(5)	9684(8)	654(3)	−1089(4)	37(2)	H(8B)	6358	1490	−1360	45
O(6)	11170(8)	639(3)	499(4)	30(2)	H(9A)	7342	2143	1376	43
C(1)	5359(11)	1349(5)	−185(6)	32(3)	H(9B)	6542	2043	2281	43
C(2)	10723(14)	345(5)	−953(6)	40(3)	H(10A)	8024	1042	−2069	42
C(3)	11763(13)	571(4)	−364(7)	32(3)	H(10B)	6967	659	−2223	42
C(4)	8633(13)	451(4)	−1603(7)	35(3)	H(11A)	10992	660	2221	42
C(5)	5802(14)	1723(5)	1188(6)	37(3)	H(11B)	12030	1041	2437	42
C(6)	9755(12)	1361(5)	2686(6)	34(3)	H(12A)	12447	1112	846	37
C(7)	8816(12)	1719(5)	2514(6)	33(3)	H(12B)	12849	636	1213	37
C(8)	5966(13)	1227(5)	−1080(6)	38(3)	H(13A)	17888	3583	−273	46
C(9)	6892(14)	1911(4)	1723(6)	36(3)	H(13B)	17218	4005	180	46
C(10)	7616(13)	780(4)	−1794(5)	35(3)	H(14A)	9778	4548	−32	42
C(11)	11391(12)	933(5)	1987(7)	35(3)	H(14B)	10300	4103	−473	42
C(12)	12101(12)	837(4)	1107(7)	31(3)	H(15A)	14263	3992	−1942	44
O(7)	16159(8)	3448(3)	350(5)	27(2)	H(15B)	15267	4390	−2090	44
O(8)	14670(8)	3335(3)	1962(4)	27(2)	H(16A)	13935	4818	−1053	40
O(9)	15355(8)	4128(3)	−858(4)	29(2)	H(16B)	13184	4701	−1970	40
O(10)	12020(8)	3598(3)	1937(4)	33(2)	H(17A)	15399	2810	1288	47
O(11)	12585(8)	4343(3)	−917(4)	29(2)	H(17B)	16160	2908	2210	47
O(12)	11122(8)	4237(3)	721(4)	28(2)	H(18A)	11966	3270	3104	52
C(13)	17041(12)	3733(5)	−159(6)	39(3)	H(18B)	13026	3659	3090	52
C(14)	10569(12)	4366(4)	−133(6)	35(3)	H(19A)	10026	3703	927	34
C(15)	14652(12)	4254(5)	−1657(7)	37(3)	H(19B)	9433	4136	1379	34
C(16)	13572(13)	4576(4)	−1418(7)	33(3)	H(20A)	14065	2967	2997	40
C(17)	15746(14)	3045(5)	1679(6)	39(3)	H(20B)	13286	2871	2082	40
C(18)	12633(13)	3420(5)	2731(6)	44(4)	H(21A)	11201	4127	2444	46
C(19)	10256(12)	3973(4)	1257(6)	28(2)	H(21B)	10306	3696	2522	46
C(20)	13672(13)	3104(5)	2459(6)	33(3)	H(22A)	17006	3968	−1452	36
C(21)	10923(13)	3858(5)	2129(6)	38(3)	H(22B)	16016	3566	−1298	36
C(22)	16370(11)	3837(4)	−1027(6)	30(3)	H(23A)	11102	4737	−1191	44
C(23)	11531(13)	4612(5)	−652(7)	36(3)	H(23B)	11871	4858	−286	44
C(24)	16735(6)	3309(2)	1182(3)	39(3)	H(24A)	16996	3566	1543	47
N(1)	15999(6)	2488(2)	−884(3)	56(4)	H(24B)	17530	3131	1065	47
N(2)	14465(6)	4353(2)	1405(3)	65(4)	H(4)	15914	2812	−551	30(30)
N(3)	11860(6)	5191(2)	1668(3)	54(3)	H(5)	16961	2530	−972	90(70)
N(4)	12867(6)	3041(2)	−2036(3)	53(4)	H(6)	15195	2289	−1038	130(80)
N(5)	7734(11)	612(4)	1141(6)	35(2)	H(10)	11842	5457	2173	110(70)
N(6)	8992(13)	2040(4)	−2046(6)	48(3)	H(11)	10855	5173	1625	200(140)
N(7)	14996(18)	43(6)	−1604(8)	61(4)	H(12)	12178	5041	2126	50(40)
H(1)	11530(100)	2050(50)	−280(90)	80(60)	H(4A)	12371	2794	−2035	80
H(2)	11210(90)	2820(20)	1260(50)	0(20)	H(4B)	13686	2979	−2248	80
H(3)	10120(110)	2610(30)	−1060(40)	20(30)	H(4C)	12483	3246	−2393	80
H(1A)	4600	1547	−279	38	H(6A)	8291	2224	−2017	72
H(1B)	5043	1083	126	38	H(6B)	8847	1834	−2476	72
H(2A)	11111	258	−1535	47	H(6C)	9730	2194	−2183	72
H(2B)	10383	80	−650	47	H(16)	15190(90)	260(30)	−2130(50)	0(20)
H(3A)	12555	385	−308	38	H(17)	14780(140)	360(20)	−1450(80)	40(40)
H(3B)	12026	855	−632	38	H(18)	14490(100)	−240(30)	−1500(60)	20(30)

Tabelle 65: Atomkoordinaten (·10⁴) und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von Cs₂(P₃H₃) · 7NH₃.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	32(1)	22(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)	O(8)	34(5)	28(5)	21(3)	1(3)	-2(3)	8(4)
Cs(2)	31(1)	24(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)	O(9)	38(5)	25(5)	25(3)	-3(3)	-8(3)	4(4)
P(1)	34(2)	34(2)	32(1)	1(1)	2(1)	3(1)	O(10)	43(5)	47(6)	9(2)	-3(3)	0(3)	3(4)
P(2)	37(2)	30(2)	17(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)	O(11)	34(4)	28(5)	25(3)	0(3)	0(3)	6(4)
P(3)	51(2)	45(3)	40(1)	-3(1)	-18(2)	11(2)	O(12)	28(4)	40(6)	15(3)	-6(3)	-4(3)	-4(4)
O(1)	35(4)	34(5)	18(3)	4(3)	2(3)	6(4)	C(13)	33(6)	52(9)	31(5)	-1(5)	-1(4)	-9(6)
O(2)	30(4)	51(6)	13(3)	1(3)	3(3)	4(4)	C(14)	41(6)	46(8)	18(4)	-1(4)	-6(4)	12(6)
O(3)	42(5)	40(6)	18(3)	-7(3)	-5(3)	12(4)	C(15)	22(6)	65(11)	24(4)	16(5)	1(4)	7(6)
O(4)	30(5)	41(7)	22(3)	-5(3)	0(3)	1(4)	C(16)	39(7)	29(8)	32(5)	5(4)	-10(5)	3(6)
O(5)	30(5)	59(7)	22(3)	-6(3)	4(3)	9(4)	C(17)	55(8)	41(9)	20(4)	1(4)	-4(5)	18(7)
O(6)	34(5)	36(6)	21(3)	3(3)	0(3)	-2(4)	C(18)	27(6)	92(13)	12(4)	5(5)	-4(4)	3(7)
C(1)	26(6)	45(9)	25(5)	-8(4)	-5(4)	6(5)	C(19)	36(7)	20(7)	29(4)	-5(4)	4(4)	6(5)
C(2)	55(8)	47(9)	17(4)	-1(4)	6(5)	2(7)	C(20)	45(7)	34(8)	21(4)	9(4)	-9(4)	-11(6)
C(3)	41(7)	22(7)	32(4)	4(4)	19(5)	-9(6)	C(21)	47(8)	49(9)	18(4)	-1(4)	2(5)	4(7)
C(4)	50(8)	30(8)	24(4)	-10(4)	4(5)	-14(6)	C(22)	25(6)	39(8)	27(5)	1(4)	7(4)	-7(5)
C(5)	50(8)	46(8)	14(4)	-6(4)	-1(4)	19(7)	C(23)	40(7)	40(9)	29(5)	2(5)	-1(5)	9(6)
C(6)	38(7)	47(9)	16(4)	7(4)	-5(4)	-5(6)	C(24)	34(7)	60(10)	24(4)	1(5)	-1(5)	14(7)
C(7)	44(7)	35(8)	19(4)	-8(4)	4(4)	-10(6)	N(1)	69(10)	64(11)	36(5)	-3(5)	-12(5)	-26(8)
C(8)	38(7)	54(10)	22(4)	-5(5)	-13(4)	11(6)	N(2)	78(11)	56(11)	61(7)	-18(6)	4(7)	-29(9)
C(9)	57(8)	27(7)	24(4)	-3(4)	-6(5)	16(6)	N(3)	55(8)	70(11)	37(5)	-1(5)	-10(5)	-10(7)
C(10)	47(7)	48(9)	11(4)	-2(4)	1(4)	-7(6)	N(4)	90(11)	29(8)	40(5)	-11(4)	-5(6)	10(7)
C(11)	33(7)	42(9)	31(5)	3(5)	-6(4)	-1(6)	N(5)	35(6)	29(7)	40(5)	9(4)	-6(4)	-5(5)
C(12)	29(6)	30(7)	34(5)	5(4)	-5(4)	-1(5)	N(6)	57(8)	58(9)	28(5)	0(5)	3(5)	-8(7)
O(7)	35(5)	25(5)	22(3)	3(3)	-10(3)	3(4)	N(7)	71(8)	46(11)	66(7)	-28(7)	28(8)	-15(8)

Tabelle 66: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2(\text{P}_3\text{H}_3) \cdot 7\text{NH}_3$.

7.1.7 $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Rb(1)	5885(1)	979(1)	6099(1)	22(1)	N(1)	4127(5)	2513(8)	4969(5)	31(2)
Rb(2)	9109(1)	-569(1)	4044(1)	26(1)	H(1)	2700(70)	-1480(100)	8890(60)	40(30)
Rb(3)	3309(1)	2314(1)	7339(1)	24(1)	H(3)	2920(70)	-1900(110)	5890(70)	50(30)
P(1)	3350(1)	-514(2)	8592(1)	23(1)	H(1A)	3810(60)	1900(80)	5220(50)	30(20)
P(2)	4240(1)	-1285(2)	7423(1)	21(1)	H(1B)	4760(50)	2510(180)	4940(110)	140(70)
P(3)	3510(1)	-693(2)	6146(1)	22(1)	H(1C)	3820(110)	3160(110)	4730(90)	100(50)

Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	15(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)	P(2)	12(1)	24(1)	27(1)	3(1)	0(1)	1(1)
Rb(2)	17(1)	26(1)	35(1)	2(1)	-1(1)	0(1)	P(3)	18(1)	25(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
Rb(3)	13(1)	21(1)	38(1)	0(1)	-1(1)	1(1)	N(1)	24(3)	30(4)	39(4)	2(3)	-7(3)	1(3)
P(1)	19(1)	22(1)	27(1)	0(1)	1(1)	-1(1)							

Tabelle 68: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Rb}_3(\text{P}_3\text{H}_2) \cdot \text{NH}_3$

7.1.8 (K@18C6)₂P₄ · 8.5NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
K(1)	5378(2)	2977(1)	2762(1)	44(1)	H(1A)	5625	5732	2931	67
K(2)	2930(2)	2594(1)	927(1)	44(1)	H(1B)	5452	5037	2573	67
P(1)	5298(2)	2256(1)	1746(1)	40(1)	H(2A)	8079	5374	2710	63
P(2)	3013(2)	2297(1)	2013(1)	41(1)	H(2B)	7865	5047	3189	63
P(3)	3005(2)	3608(1)	1947(1)	42(1)	H(3A)	9737	3925	3051	61
P(4)	5285(2)	3566(1)	1673(1)	42(1)	H(3B)	9971	4357	2596	61
O(1)	5079(5)	4627(2)	3172(2)	48(1)	H(4A)	9076	3141	2257	66
O(2)	7784(5)	4171(2)	2749(2)	46(1)	H(4B)	10622	2987	2522	66
O(3)	8760(5)	2538(2)	2801(2)	46(1)	H(5A)	9843	1585	2537	62
O(4)	6497(4)	1366(3)	2974(2)	48(1)	H(5B)	8187	1758	2334	62
O(5)	3841(5)	1816(2)	3444(2)	52(1)	H(6A)	8144	587	2792	65
O(6)	2818(5)	3424(2)	3339(2)	47(1)	H(6B)	8629	1158	3186	65
C(1)	5833(8)	5152(4)	2864(3)	56(2)	H(7A)	6228	952	3571	65
C(2)	7510(8)	4983(4)	2891(3)	53(2)	H(7B)	5997	264	3212	65
C(3)	9360(7)	3947(4)	2754(3)	51(2)	H(8A)	3671	940	2997	70
C(4)	9525(8)	3129(4)	2547(3)	55(2)	H(8B)	3575	598	3476	70
C(5)	8778(8)	1747(4)	2604(3)	51(2)	H(9A)	1662	1623	3597	65
C(6)	8075(8)	1145(4)	2911(3)	55(2)	H(9B)	1896	2005	3130	65
C(7)	5794(8)	842(3)	3285(3)	54(2)	H(10A)	963	3004	3629	64
C(8)	4092(8)	997(3)	3288(3)	58(2)	H(10B)	2506	2894	3901	64
C(9)	2264(7)	2020(4)	3428(3)	54(2)	H(11A)	3283	4257	3785	62
C(10)	2064(7)	2867(4)	3610(2)	53(2)	H(11B)	1670	4394	3551	62
C(11)	2749(8)	4234(4)	3506(3)	51(2)	H(12A)	3028	4752	2910	60
C(12)	3501(7)	4811(4)	3195(3)	50(2)	H(12B)	3358	5380	3292	60
O(7)	3318(5)	4109(3)	407(2)	51(1)	H(13A)	5391	4287	667	72
O(8)	5555(5)	2853(2)	383(2)	52(1)	H(13B)	5123	4788	232	72
O(9)	4603(5)	1201(2)	479(2)	50(1)	H(14A)	5064	3485	-145	66
O(10)	1876(5)	940(2)	952(2)	49(1)	H(14B)	6713	3694	54	66
O(11)	-389(5)	2137(3)	967(2)	52(1)	H(15A)	7394	2300	133	63
O(12)	616(5)	3768(2)	849(2)	51(1)	H(15B)	5817	2055	-96	63
C(13)	4933(8)	4262(4)	378(3)	60(2)	H(16A)	6808	1000	364	63
C(14)	5635(7)	3568(4)	125(3)	55(2)	H(16B)	6501	1594	762	63
C(15)	6301(7)	2173(4)	183(2)	52(2)	H(17A)	4744	651	1050	72
C(16)	6158(7)	1450(4)	470(3)	52(2)	H(17B)	5007	44	655	72
C(17)	4396(8)	512(4)	758(3)	60(2)	H(18A)	2379	198	468	69
C(18)	2740(8)	295(4)	764(3)	57(2)	H(18B)	2589	-212	929	69
C(19)	328(8)	737(4)	1033(3)	60(2)	H(19A)	268	243	1214	72
C(20)	-401(8)	1459(4)	1262(2)	56(2)	H(19B)	-214	627	762	72
C(21)	-1156(7)	2827(4)	1155(3)	56(2)	H(20A)	-1464	1326	1346	67
C(22)	-973(7)	3541(4)	862(3)	59(2)	H(20B)	187	1597	1522	67
C(23)	877(8)	4540(4)	651(3)	62(2)	H(21A)	-703	2952	1437	67
C(24)	2541(9)	4712(4)	662(3)	65(2)	H(21B)	-2254	2703	1195	67
N(1)	6952(13)	3117(5)	3679(3)	94(3)	H(22A)	-1330	3395	572	71
N(2)	9195(7)	4827(3)	1692(3)	68(2)	H(22B)	-1596	4004	966	71
N(3)	-870(20)	1910(20)	4312(9)	205(15)	H(23A)	311	4972	805	74
N(4)	5210(30)	1972(16)	4398(8)	216(10)	H(23B)	513	4527	351	74
N(5)	2270(60)	6148(19)	-227(9)	270(20)	H(24A)	2744	5264	548	78
N(6)	3160(90)	-1250(40)	-250(30)	570(70)	H(24B)	2916	4691	960	78
N(7)	5770(50)	6730(30)	-485(13)	283(19)	H(1)	7450(150)	3060(80)	3400(30)	180(60)
N(8)	-1660(90)	1860(40)	4440(40)	1040(150)	H(2)	5960(110)	2860(80)	3760(50)	180(60)
N(9)	4150(70)	6292(16)	-283(12)	300(30)	H(3)	6500(130)	3620(50)	3560(40)	150(50)
N(10)	-240(60)	6651(15)	-357(8)	300(20)					
N(11)	1950(50)	-1280(20)	-515(10)	270(30)					

Tabelle 69: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von
(K@18C6)₂P₄ · 8.5NH₃

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	44(1)	41(1)	48(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)	O(9)	49(2)	50(2)	50(3)	10(2)	-1(2)	-3(2)
K(2)	39(1)	48(1)	46(1)	5(1)	-1(1)	0(1)	O(10)	44(2)	49(2)	54(3)	5(2)	-1(2)	-3(2)
P(1)	35(1)	41(1)	45(1)	0(1)	2(1)	0(1)	O(11)	51(2)	57(2)	49(3)	0(2)	4(2)	-9(2)
P(2)	38(1)	39(1)	45(1)	0(1)	4(1)	0(1)	O(12)	41(2)	54(2)	57(4)	5(2)	1(2)	4(2)
P(3)	42(1)	37(1)	48(1)	0(1)	1(1)	2(1)	C(13)	64(5)	53(4)	64(6)	17(3)	0(4)	-8(3)
P(4)	41(1)	40(1)	46(1)	0(1)	1(1)	-1(1)	C(14)	40(4)	77(4)	48(5)	23(4)	2(3)	-5(3)
O(1)	46(3)	42(2)	54(3)	0(2)	2(2)	0(2)	C(15)	44(3)	74(5)	39(5)	-2(4)	8(3)	-1(3)
O(2)	48(2)	39(2)	51(3)	-3(2)	-1(2)	5(2)	C(16)	46(4)	61(4)	50(6)	3(4)	12(3)	5(3)
O(3)	52(2)	38(2)	49(3)	2(2)	8(2)	-1(2)	C(17)	72(5)	49(3)	59(6)	11(3)	5(4)	8(3)
O(4)	39(2)	48(2)	56(3)	5(2)	3(2)	3(2)	C(18)	63(4)	47(3)	62(6)	13(3)	-5(4)	-9(3)
O(5)	56(3)	36(2)	62(4)	-6(2)	1(2)	1(2)	C(19)	51(4)	69(4)	59(6)	21(4)	-10(4)	-17(4)
O(6)	56(2)	34(2)	52(3)	-8(2)	7(2)	-2(2)	C(20)	47(3)	77(4)	44(5)	7(4)	2(3)	-6(4)
C(1)	69(4)	34(3)	64(6)	3(3)	16(4)	1(3)	C(21)	44(3)	69(5)	53(5)	-15(4)	15(3)	-5(3)
C(2)	65(4)	37(3)	56(6)	-11(3)	4(3)	-3(3)	C(22)	42(4)	65(4)	70(7)	-8(4)	-7(3)	13(3)
C(3)	45(4)	47(3)	59(5)	1(3)	1(3)	-9(3)	C(23)	69(5)	44(4)	72(7)	15(4)	-3(4)	6(3)
C(4)	51(4)	54(4)	59(6)	8(3)	21(4)	1(3)	C(24)	84(6)	41(3)	72(7)	-1(3)	5(4)	-1(3)
C(5)	43(4)	50(3)	61(6)	-9(3)	1(3)	9(3)	N(1)	125(8)	84(5)	73(7)	5(5)	-16(6)	19(5)
C(6)	59(4)	43(3)	62(6)	-7(3)	-5(4)	10(3)	N(2)	57(3)	52(3)	95(6)	5(4)	1(3)	-1(2)
C(7)	74(5)	38(3)	50(5)	3(3)	13(4)	5(3)	N(3)	125(14)	290(30)	200(20)	160(20)	53(15)	13(15)
C(8)	56(4)	32(3)	86(7)	-13(4)	10(4)	-2(3)	N(4)	240(20)	260(20)	150(20)	9(17)	-41(18)	-30(20)
C(9)	50(3)	46(3)	66(6)	6(3)	5(3)	-9(3)	N(5)	470(60)	210(30)	120(20)	29(17)	-80(30)	-110(30)
C(10)	47(3)	54(4)	59(5)	-7(3)	18(3)	-2(3)	N(6)	580(110)	480(80)	660(140)	-360(90)	410(100)	-330(80)
C(11)	48(4)	49(4)	57(5)	-16(3)	9(3)	2(3)	N(7)	280(40)	310(50)	250(40)	-10(30)	-10(30)	30(30)
C(12)	49(4)	38(3)	64(6)	-11(3)	2(3)	2(3)	N(8)	790(140)	340(60)	2000(300)	610(130)	-990(190)	-230(70)
O(7)	45(3)	55(2)	52(3)	-4(2)	2(2)	-3(2)	N(9)	530(70)	140(20)	220(40)	20(20)	-210(50)	40(40)
O(8)	57(3)	45(2)	54(3)	6(2)	9(2)	0(2)	N(10)	620(70)	173(19)	110(20)	-17(14)	-90(30)	10(30)
							N(11)	440(70)	220(30)	150(20)	-30(20)	10(30)	170(40)

Tabelle 70: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(\text{K@18C6})_2\text{P}_4 \cdot 8.5\text{NH}_3$

7.1.9 $\text{K}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{P}_7 \cdot 14.5\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
P(1)	6667	3333	1610(1)	28(1)	Li(2)	2380(40)	2380(40)	5000	90(13)
P(2)	4956(1)	2503(1)	2105(1)	28(1)	N(5)	0	0	796(7)	95(4)
P(3)	5521(1)	2784(1)	3157(1)	29(1)	N(6)	0	0	3543(4)	55(2)
K(1)	4943(1)	0	2614(1)	30(1)	N(7)	2641(5)	0	972(3)	67(1)
N(1)	4735(4)	0	4070(2)	53(1)	N(8)	2661(5)	2661(5)	3882(6)	102(3)
Li(1)	4109(14)	3523(12)	0	36(5)	N(9)	2381(4)	0	3117(3)	66(1)
N(2)	4814(4)	2279(7)	0	67(2)	N(10)	2459(15)	4593(10)	5000	165(5)
N(3)	4579(3)	4579(3)	908(2)	43(1)	N(11)	1878(6)	1878(6)	1954(4)	93(2)
N(4)	2438(6)	2438(6)	0	117(4)	N(12)	0	1637(12)	5000	136(5)

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{P}_7 \cdot 14.5\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	30(1)	30(1)	22(1)	0	0	15(1)	Li(2)	100(20)	100(20)	54(17)	0	0	40(20)
P(2)	22(1)	26(1)	38(1)	-1(1)	-5(1)	11(1)	N(5)	41(2)	41(2)	202(12)	0	0	21(1)
P(3)	28(1)	28(1)	29(1)	5(1)	8(1)	13(1)	N(6)	44(2)	44(2)	78(4)	0	0	22(1)
K(1)	33(1)	22(1)	31(1)	0	5(1)	11(1)	N(7)	71(3)	58(3)	68(3)	0	-11(2)	29(1)
N(1)	64(2)	57(2)	37(2)	0	2(2)	28(1)	N(8)	64(3)	64(3)	165(8)	-4(4)	-4(4)	23(3)
Li(1)	53(9)	27(7)	33(7)	0	0	25(7)	N(9)	40(2)	56(3)	109(4)	0	12(2)	28(1)
N(2)	34(2)	121(6)	35(2)	0	0	30(3)	N(10)	322(19)	210(11)	39(3)	0	0	189(14)
N(3)	50(1)	50(1)	27(2)	0(1)	0(1)	25(2)	N(11)	104(4)	104(4)	102(5)	-40(4)	-40(4)	75(5)
N(4)	71(4)	71(4)	135(9)	0	0	-21(5)	N(12)	185(14)	168(10)	61(5)	0	0	92(7)

Tabelle 72: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{P}_7 \cdot 14.5\text{NH}_3$

7.1.10 (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	978(1)	6758(1)	1935(1)	20(1)	H(2A)	137	8955	1817	41
Cs(2)	1592(1)	7245(1)	5189(1)	22(1)	H(2B)	-907	9003	1651	41
P(1)	-90(1)	12348(1)	1500(1)	23(1)	H(3A)	-1293	8389	2423	39
P(2)	-954(1)	12656(1)	2105(1)	28(1)	H(3B)	-264	8485	2621	39
P(3)	-842(1)	12866(1)	784(1)	27(1)	H(4A)	-1010	7448	3067	40
P(4)	-316(1)	10994(1)	1433(1)	26(1)	H(4B)	-1119	6921	2554	40
P(5)	-1257(1)	11487(1)	2436(1)	35(1)	H(5A)	-276	5849	2948	39
P(6)	-1788(1)	13713(1)	1044(1)	33(1)	H(5B)	-138	6339	3476	39
P(7)	-749(1)	10887(1)	613(1)	35(1)	H(6A)	1438	6349	3401	41
P(8)	-1593(1)	10831(1)	1729(1)	30(1)	H(6B)	1046	5474	3524	41
P(9)	-2206(1)	12918(1)	1623(1)	28(1)	H(7A)	1162	7442	504	39
P(10)	-1762(1)	11856(1)	549(1)	28(1)	H(7B)	251	7889	312	39
P(11)	-2470(1)	11695(1)	1236(1)	27(1)	H(8A)	-495	6796	710	40
N(1)	606(2)	7996(2)	1071(1)	26(1)	H(8B)	-38	6517	226	40
N(2)	1396(2)	5551(2)	2817(1)	28(1)	H(92A)	80	5108	555	43
N(3)	2350(2)	8375(2)	4419(1)	25(1)	H(92B)	-441	5440	1002	43
N(4)	821(2)	6095(2)	5956(1)	33(1)	H(10A)	461	4211	1202	42
O(1)	-502(1)	7921(1)	1949(1)	27(1)	H(10B)	1303	4801	1216	42
O(2)	129(1)	7006(1)	2882(1)	27(1)	H(11A)	1699	4493	2080	42
O(3)	598(2)	6130(1)	886(1)	31(1)	H(11B)	856	3908	2082	42
O(4)	575(2)	5006(1)	1776(1)	28(1)	H(12A)	338	4791	2706	39
O(5)	2421(1)	7933(1)	1696(1)	27(1)	H(12B)	1233	4327	2909	39
O(6)	2844(1)	6509(1)	2370(1)	30(1)	H(13A)	1245	9002	1375	37
O(7)	372(1)	8232(2)	4451(1)	31(1)	H(13B)	1264	8923	777	37
O(8)	-333(2)	6910(2)	5081(1)	37(1)	H(14A)	2315	7822	942	36
O(9)	2633(1)	6515(1)	4415(1)	26(1)	H(14B)	2681	8698	1146	36
O(10)	2140(2)	5487(1)	5252(1)	32(1)	H(15A)	3730	7898	1714	37
O(11)	2813(1)	8590(1)	5586(1)	27(1)	H(15B)	3252	7053	1534	37
O(12)	1839(2)	7638(1)	6285(1)	29(1)	H(16A)	4038	7023	2393	37
C(1)	-247(2)	8408(2)	1119(1)	33(1)	H(16B)	3299	7635	2554	37
C(2)	-382(2)	8645(2)	1658(1)	34(1)	H(17A)	2633	6687	3089	41
C(3)	-714(2)	8110(2)	2449(1)	32(1)	H(17B)	3505	6165	3033	41
C(4)	-745(2)	7332(2)	2753(1)	34(1)	H(18A)	2559	5063	2676	43
C(5)	107(2)	6247(2)	3153(1)	33(1)	H(18B)	2512	5227	3265	43
C(6)	1040(2)	5904(2)	3260(1)	34(1)	H(19A)	1833	9064	3819	37
C(7)	555(2)	7540(2)	584(1)	32(1)	H(19B)	1505	9340	4342	37
C(8)	78(2)	6722(2)	579(1)	34(1)	H(20A)	377	8691	3752	37
C(92)	152(2)	5355(2)	898(1)	36(1)	H(20B)	915	7847	3844	37
C(10)	672(2)	4781(2)	1266(1)	35(1)	H(21A)	-359	7289	4162	49
C(11)	1070(2)	4480(2)	2133(1)	35(1)	H(21B)	-880	8145	4135	49
C(12)	974(2)	4753(2)	2670(1)	32(1)	H(22A)	-717	8083	5072	45
C(13)	1323(2)	8611(2)	1099(1)	31(1)	H(22B)	-1432	7477	4777	45
C(14)	2248(2)	8261(2)	1192(1)	30(1)	H(23A)	-1255	6628	5527	49
C(15)	3252(2)	7516(2)	1776(1)	31(1)	H(23B)	-481	7199	5798	49
C(16)	3415(2)	7195(2)	2314(1)	31(1)	H(24A)	-418	5791	6086	50
C(17)	2883(2)	6253(2)	2889(1)	35(1)	H(24B)	-203	5530	5535	50
C(18)	2364(2)	5461(2)	2921(1)	36(1)	H(25A)	3227	8209	3913	34
C(19)	1630(2)	8858(2)	4135(1)	31(1)	H(25B)	2346	7680	3784	34
C(20)	783(2)	8378(2)	4000(1)	31(1)	H(26A)	3656	6883	4075	36
C(21)	-447(2)	7802(3)	4349(1)	41(1)	H(26B)	3630	7280	4624	36
C(22)	-794(2)	7602(3)	4843(1)	38(1)	H(27A)	3510	5872	4879	39
C(23)	-611(2)	6727(3)	5567(1)	40(1)	H(27B)	3316	5491	4320	39
C(24)	-133(2)	5975(2)	5791(1)	42(1)	H(28A)	1819	5204	4520	39
C(25)	2793(2)	7865(2)	4063(1)	29(1)	H(28B)	2582	4635	4805	39
C(26)	3263(2)	7118(2)	4307(1)	30(1)	H(29A)	1611	4424	5443	46
C(27)	3042(2)	5760(2)	4595(1)	33(1)	H(29B)	897	5073	5192	46
C(28)	2354(2)	5204(2)	4772(1)	33(1)	H(30A)	949	4884	6114	47
C(29)	1446(3)	5012(2)	5429(1)	38(1)	H(30B)	1870	5362	6167	47
C(30)	1292(3)	5306(2)	5956(1)	40(1)	H(31A)	3104	9406	4507	38
C(31)	2995(2)	8925(2)	4718(1)	32(1)	H(31B)	3561	8627	4795	38
C(32)	2706(2)	9228(2)	5212(1)	33(1)	H(32A)	3063	9711	5335	40
C(33)	2569(2)	8863(2)	6065(1)	33(1)	H(32B)	2079	9398	5154	40
C(34)	2591(2)	8152(2)	6427(1)	32(1)	H(33A)	1969	9101	6014	40
C(35)	1843(2)	6908(2)	6587(1)	34(1)	H(33B)	2983	9294	6209	40
C(36)	958(2)	6476(2)	6466(1)	37(1)	H(34A)	3140	7833	6417	38
N(5)	1745(2)	8415(2)	2792(1)	41(1)	H(34B)	2582	8357	6777	38
N(6)	771(3)	10108(3)	2875(3)	67(1)	H(35A)	1942	7052	6952	40
N(7)	-1510(3)	14974(2)	2406(2)	60(1)	H(35B)	2325	6540	6511	40
N(8)	24(4)	11296(5)	3880(3)	158(4)	H(36A)	910	6045	6723	44
N(9)	-2682(3)	13837(4)	-487(2)	93(2)	H(36B)	481	6879	6492	44
N(10)	-1121(2)	9646(2)	3340(1)	49(1)	H(15)	2000(30)	8360(30)	2488(17)	44(12)
N(11)	804(9)	10304(9)	5398(5)	87(5)	H(16)	1440(30)	8800(30)	2749(17)	47(14)
N(12)	-100(14)	9691(13)	5305(7)	215(10)	H(17)	1270(30)	8000(30)	2835(16)	44(11)
H(7)	-1240(40)	10290(40)	630(20)	86(18)	H(18)	430(30)	10360(30)	2704(18)	48(14)
H(1A)	-732	8037	982	39	H(19)	1230(40)	10440(30)	2998(19)	62(15)
H(1B)	-288	8909	907	39	H(20)	560(40)	10040(40)	3150(20)	90(20)

Tabelle 73: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃.

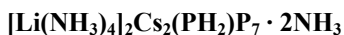
	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	21(1)	19(1)	20(1)	0(1)	3(1)	-1(1)	C(7)	33(2)	44(2)	20(2)	5(1)	2(1)	-4(2)
Cs(2)	21(1)	25(1)	20(1)	1(1)	5(1)	-2(1)	C(8)	32(2)	43(2)	26(2)	-1(1)	3(1)	-4(2)
P(1)	19(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	0(1)	C(92)	41(2)	36(2)	33(2)	-13(1)	8(1)	-13(2)
P(2)	30(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	8(1)	2(1)	C(10)	42(2)	27(2)	37(2)	-11(1)	13(2)	-6(1)
P(3)	30(1)	27(1)	24(1)	4(1)	7(1)	-2(1)	C(11)	35(2)	24(2)	46(2)	-3(1)	0(2)	2(1)
P(4)	22(1)	26(1)	30(1)	1(1)	1(1)	6(1)	C(12)	36(2)	21(2)	38(2)	6(1)	1(1)	-2(1)
P(5)	43(1)	37(1)	26(1)	9(1)	12(1)	6(1)	C(13)	36(2)	27(2)	30(2)	5(1)	7(1)	-5(1)
P(6)	35(1)	22(1)	41(1)	7(1)	7(1)	5(1)	C(14)	31(2)	31(2)	30(2)	0(1)	10(1)	-8(1)
P(7)	36(1)	39(1)	29(1)	-8(1)	1(1)	12(1)	C(15)	23(2)	31(2)	39(2)	-6(1)	7(1)	-2(1)
P(8)	29(1)	24(1)	37(1)	7(1)	8(1)	2(1)	C(16)	21(2)	29(2)	42(2)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
P(9)	23(1)	25(1)	39(1)	1(1)	11(1)	5(1)	C(17)	28(2)	39(2)	34(2)	4(1)	-7(1)	-5(1)
P(10)	26(1)	29(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	3(1)	C(18)	32(2)	32(2)	41(2)	8(1)	-7(1)	1(1)
P(11)	19(1)	26(1)	35(1)	3(1)	3(1)	1(1)	C(19)	34(2)	32(2)	26(2)	5(1)	2(1)	-3(1)
N(1)	27(1)	26(1)	25(1)	5(1)	6(1)	0(1)	C(20)	30(2)	39(2)	23(2)	3(1)	-2(1)	0(1)
N(2)	28(1)	26(1)	27(1)	5(1)	-1(1)	-5(1)	C(21)	25(2)	63(3)	32(2)	0(2)	-6(1)	-10(2)
N(3)	26(1)	28(1)	21(1)	3(1)	3(1)	-6(1)	C(22)	20(2)	56(2)	38(2)	-4(2)	2(1)	-6(2)
N(4)	38(2)	35(2)	27(1)	3(1)	10(1)	-8(1)	C(23)	28(2)	60(2)	36(2)	-1(2)	14(1)	-15(2)
O(1)	28(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	9(1)	5(1)	C(24)	39(2)	50(2)	37(2)	2(2)	13(2)	-19(2)
O(2)	26(1)	31(1)	26(1)	1(1)	9(1)	-3(1)	C(25)	29(2)	35(2)	23(2)	2(1)	7(1)	-7(1)
O(3)	34(1)	35(1)	23(1)	-4(1)	4(1)	-9(1)	C(26)	24(2)	38(2)	29(2)	2(1)	6(1)	-2(1)
O(4)	34(1)	20(1)	32(1)	-4(1)	7(1)	1(1)	C(27)	32(2)	35(2)	33(2)	2(1)	5(1)	11(1)
O(5)	23(1)	31(1)	29(1)	1(1)	8(1)	-4(1)	C(28)	43(2)	25(2)	30(2)	-1(1)	5(1)	6(1)
O(6)	22(1)	31(1)	36(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)	C(29)	50(2)	29(2)	35(2)	1(1)	6(2)	-8(2)
O(7)	23(1)	42(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)	C(30)	58(2)	32(2)	30(2)	8(1)	13(2)	-7(2)
O(8)	22(1)	57(2)	32(1)	-1(1)	8(1)	-8(1)	C(31)	30(2)	37(2)	29(2)	3(1)	4(1)	-12(1)
O(9)	23(1)	29(1)	28(1)	3(1)	7(1)	3(1)	C(32)	39(2)	33(2)	27(2)	-2(1)	2(1)	-10(2)
O(10)	43(1)	26(1)	29(1)	1(1)	7(1)	-3(1)	C(33)	35(2)	40(2)	26(2)	-10(1)	10(1)	-10(2)
O(11)	30(1)	32(1)	21(1)	-5(1)	7(1)	-7(1)	C(34)	23(2)	49(2)	23(2)	-7(1)	4(1)	-6(1)
O(12)	29(1)	38(1)	20(1)	1(1)	1(1)	-2(1)	C(35)	41(2)	39(2)	21(2)	1(1)	5(1)	3(2)
C(1)	30(2)	34(2)	34(2)	11(1)	6(1)	5(1)	C(36)	45(2)	43(2)	24(2)	4(1)	14(1)	-5(2)
C(2)	33(2)	24(2)	46(2)	3(1)	10(1)	6(1)	N(5)	38(2)	48(2)	35(2)	-5(1)	1(1)	0(2)
C(3)	26(2)	39(2)	33(2)	-8(1)	8(1)	5(1)	N(6)	47(2)	49(2)	109(4)	32(3)	23(3)	6(2)
C(4)	26(2)	46(2)	30(2)	-4(1)	9(1)	-2(1)	N(7)	67(2)	50(2)	57(2)	-6(2)	-14(2)	-4(2)
C(5)	38(2)	36(2)	26(2)	0(1)	10(1)	-12(2)	N(8)	51(3)	187(7)	227(8)	-149(7)	-15(4)	4(4)
C(6)	40(2)	33(2)	28(2)	7(1)	1(1)	-8(2)	N(9)	68(3)	132(5)	77(3)	35(3)	8(2)	-16(3)
							N(10)	54(2)	40(2)	52(2)	-2(2)	11(2)	-12(2)

Tabelle 74: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (Cs@2,2,2-crypt)₂HP₁₁ · 7NH₃.

7.1.11 [Li(NH₃)₄]₂Cs₂(PH₂)P₇ · 2NH₃

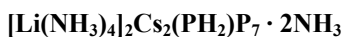
	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	4466(1)	4874(1)	1346(1)	32(1)	H(2A)	5436	9636	-143	64
Cs(2)	4390(1)	4930(1)	-1154(1)	32(1)	H(2B)	5321	10273	538	64
P(1)	6280(2)	3288(2)	3269(1)	37(1)	H(2C)	5292	10828	-179	64
P(2)	4593(2)	2965(2)	2983(1)	40(1)	H(3A)	7036	8848	-739	52
P(3)	7024(2)	3748(2)	2225(1)	40(1)	H(3B)	8108	8876	-1139	52
P(4)	6965(3)	1668(2)	3407(1)	37(1)	H(3C)	7334	9809	-1182	52
P(5)	4835(2)	1882(2)	2102(1)	45(1)	H(4A)	2194	10252	1164	50
P(6)	6504(2)	2412(2)	1597(1)	44(1)	H(4B)	2302	11337	824	50
P(7)	6474(3)	1001(2)	2385(1)	46(1)	H(4C)	3221	10898	1276	50
P(8)	5763(2)	7053(1)	93(2)	38(1)	H(5A)	6493	6483	-1311	46
Li(1)	3380(15)	10017(10)	27(10)	38(4)	H(5B)	7432	7091	-1640	46
N(1)	8011(6)	1602(5)	-9(4)	39(2)	H(5C)	7063	6053	-1967	46
N(2)	5100(6)	10217(6)	67(7)	43(2)	H(6A)	4045	8403	-1791	59
N(3)	7604(6)	9279(6)	-888(4)	35(2)	H(6B)	4806	9283	-2023	59
N(4)	2674(6)	10726(6)	954(3)	33(2)	H(6C)	5027	8682	-1338	59
Li(2)	5738(12)	7488(18)	-2389(9)	35(3)	H(7A)	7546	8130	-2993	59
N(5)	6834(7)	6664(5)	-1736(4)	31(2)	H(7B)	6820	9095	-2920	59
N(6)	4765(7)	8627(6)	-1801(4)	39(2)	H(7C)	6638	8320	-3526	59
N(7)	6843(7)	8386(7)	-3052(4)	39(2)	H(8A)	4937	5952	-3110	69
N(8)	4640(7)	6612(7)	-3010(5)	46(2)	H(8B)	4505	6969	-3433	69
N(9)	2475(6)	5472(5)	168(5)	42(2)	H(8C)	3992	6526	-2761	69
N(10)	4599(8)	2967(5)	49(6)	59(2)	H(9A)	2748	5429	-293	62
H(1)	6040(70)	6070(60)	-420(40)	21(18)	H(9B)	2226	6155	253	62
H(2)	4880(50)	6770(50)	490(30)	10(15)	H(9C)	1904	4997	220	62
H(1A)	7792	1828	439	59	H(10A)	4009	2993	358	88
H(1B)	7453	1717	-334	59	H(10B)	5239	3047	306	88
H(1C)	8624	1979	-149	59	H(10C)	4606	2319	-185	88

Tabelle 75: Atomkoordinaten (· 10⁴) und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von



	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	29(1)	36(1)	31(1)	5(1)	1(1)	3(1)	N(1)	44(4)	39(3)	35(4)	7(3)	6(3)	0(3)
Cs(2)	29(1)	33(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)	N(2)	46(5)	31(3)	50(4)	-11(5)	0(5)	1(3)
P(1)	51(1)	32(1)	29(1)	-6(1)	-7(1)	-3(1)	N(3)	33(4)	30(3)	40(4)	-9(3)	-1(3)	-4(3)
P(2)	35(1)	44(1)	41(1)	15(1)	14(1)	14(1)	N(4)	35(4)	38(4)	27(3)	6(3)	-8(3)	-9(3)
P(3)	25(1)	39(1)	56(1)	23(1)	-2(1)	-5(1)	Li(2)	43(7)	28(5)	33(6)	3(3)	-7(6)	-26(8)
P(4)	30(1)	45(1)	37(1)	14(1)	-3(1)	2(1)	N(5)	31(4)	23(3)	39(4)	-13(3)	9(3)	0(3)
P(5)	60(2)	43(1)	33(1)	7(1)	-20(1)	-23(1)	N(6)	31(4)	44(4)	42(4)	-2(3)	4(3)	1(3)
P(6)	55(2)	45(1)	32(1)	4(1)	15(1)	7(1)	N(7)	31(5)	48(5)	39(4)	15(3)	8(3)	17(4)
P(7)	63(2)	28(1)	48(1)	-2(1)	20(1)	7(1)	N(8)	31(5)	55(4)	54(4)	0(3)	-5(3)	3(4)
P(8)	38(1)	36(1)	39(1)	0(1)	0(1)	-2(1)	N(9)	40(4)	38(3)	47(4)	-16(4)	8(4)	2(3)
Li(1)	63(10)	30(6)	19(7)	-6(6)	-2(7)	0(5)	N(10)	92(7)	40(3)	44(3)	1(4)	-6(6)	11(4)

Tabelle 76: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von



7.1.12 [Rb(18C6)]₂P₄ · 3NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Rb(1)	9858(1)	2180(1)	495(1)	45(1)	H(3B)	8645	431	−827	71
Rb(2)	12790(1)	1563(1)	2632(1)	48(1)	H(4A)	6664	1348	−601	72
P(1)	12467(2)	1070(1)	1341(1)	32(1)	H(4B)	6356	441	−430	72
P(2)	10158(2)	982(1)	1616(1)	33(1)	H(5A)	5101	837	286	85
P(3)	10204(2)	2299(1)	1758(1)	31(1)	H(5B)	5040	1673	−1	85
P(4)	12518(2)	2386(1)	1489(1)	29(1)	H(6A)	4840	1834	826	87
O(1)	12222(6)	2384(3)	−207(2)	50(1)	H(6B)	6606	1526	912	87
O(2)	9682(6)	1358(4)	−480(2)	55(2)	H(7A)	7158	2860	1251	75
O(3)	7161(6)	1179(4)	84(2)	56(2)	H(7B)	5428	3181	1104	75
O(4)	6389(6)	2606(4)	591(2)	55(2)	H(8A)	6486	4130	588	70
O(5)	8672(6)	3814(3)	760(2)	48(1)	H(8B)	7065	4293	1129	70
O(6)	11248(6)	3860(3)	214(2)	46(1)	H(9A)	9291	4979	876	76
C(1)	12143(10)	1911(6)	−632(3)	57(2)	H(9B)	8934	4762	329	76
C(2)	11246(11)	1158(6)	−558(3)	60(2)	H(10A)	11643	4907	554	61
C(3)	8698(11)	663(5)	−507(4)	60(3)	H(10B)	11539	4141	896	61
C(4)	7070(11)	909(6)	−388(3)	60(3)	H(11A)	13254	3320	448	68
C(5)	5660(11)	1350(6)	240(4)	71(3)	H(11B)	13491	4136	157	68
C(6)	5847(12)	1803(6)	686(4)	73(3)	H(12A)	12378	3438	−542	65
C(7)	6475(11)	3110(7)	994(3)	63(3)	H(12B)	14027	3077	−338	65
C(8)	7115(10)	3908(6)	865(3)	58(3)	H(13A)	17812	1533	2241	83
C(9)	9416(12)	4560(6)	634(3)	63(3)	H(13B)	16036	1368	2051	83
C(10)	11084(10)	4394(5)	601(3)	51(2)	H(14A)	17315	181	2385	80
C(11)	12848(10)	3642(6)	171(3)	57(2)	H(14B)	17464	632	2886	80
C(12)	12930(10)	3152(6)	−272(3)	54(2)	H(15A)	15762	−283	3253	87
O(7)	16274(6)	1992(4)	2653(2)	53(2)	H(15B)	15733	−830	2788	87
O(8)	15307(7)	353(4)	2653(2)	58(2)	H(16A)	12951	−626	2668	106
O(9)	12848(7)	6(4)	3242(2)	59(2)	H(16B)	13451	−1115	3144	106
O(10)	10463(8)	1188(4)	3320(2)	69(2)	H(17A)	10597	−186	2975	99
O(11)	11624(7)	2787(4)	3408(2)	60(2)	H(17B)	11072	−702	3442	99
O(12)	14160(7)	3212(3)	2888(2)	53(2)	H(18A)	9480	312	3654	94
C(13)	16771(11)	1392(7)	2337(4)	69(3)	H(18B)	11201	540	3873	94
C(14)	16830(12)	590(6)	2580(4)	67(3)	H(19A)	10196	1833	3904	84
C(15)	15218(13)	−374(6)	2937(4)	72(3)	H(19B)	8618	1723	3570	84
C(16)	13518(15)	−585(7)	2985(5)	88(4)	H(20A)	9634	2607	3014	84
C(17)	11177(12)	−168(7)	3290(4)	82(4)	H(20B)	9425	3049	3506	84
C(18)	10534(13)	468(7)	3575(4)	79(3)	H(21A)	11564	3984	3487	79
C(19)	9748(11)	1827(7)	3572(4)	70(3)	H(21B)	11426	3695	2948	79
C(20)	10004(11)	2621(7)	3352(4)	70(3)	H(22A)	13853	4267	3197	78
C(21)	11956(12)	3590(6)	3264(4)	66(3)	H(22B)	14150	3527	3558	78
C(22)	13614(12)	3690(6)	3251(3)	65(3)	H(23A)	16430	3283	3117	71
C(23)	15774(10)	3363(6)	2818(4)	59(2)	H(23B)	15906	3928	2713	71
C(24)	16231(10)	2801(6)	2463(3)	60(3)	H(24A)	15477	2827	2181	72
N(1)	7729(11)	3332(6)	−387(3)	64(2)	H(24B)	17268	2950	2368	72
N(2)	15020(11)	1510(6)	3666(3)	59(2)	H(1)	8800(90)	3400(70)	−440(40)	70(30)
N(3)	16289(15)	−208(7)	1341(7)	83(4)	H(2)	6690(130)	3380(150)	−320(80)	280(120)
H(1A)	13204	1771	−710	68	H(3)	8190(110)	2930(50)	−530(30)	60(30)
H(1B)	11626	2225	−896	68	H(4)	14370(90)	1890(50)	3690(30)	50(30)
H(2A)	11255	804	−837	72	H(5)	15910(130)	1580(100)	3470(50)	160(70)
H(2B)	11736	860	−282	72	H(6)	14260(130)	1040(60)	3570(40)	120(50)
H(3A)	9124	246	−282	71	H(7)	15640(90)	60(50)	1360(30)	40(30)
					H(8)	16750(120)	40(60)	1510(30)	70(40)
					H(9)	16300(200)	−240(110)	1070(30)	160(100)

Tabelle 77: Atomkoordinaten (· 10⁴) und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von [Rb(18C6)]₂P₄ · 3NH₃

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	45(1)	46(1)	44(1)	0(1)	5(1)	-2(1)	C(11)	48(5)	56(6)	66(6)	9(5)	-1(4)	-15(4)
Rb(2)	48(1)	48(1)	48(1)	6(1)	5(1)	-1(1)	C(12)	46(5)	65(6)	53(6)	9(5)	19(4)	-2(4)
P(1)	30(1)	26(1)	40(1)	-5(1)	7(1)	-1(1)	O(7)	46(3)	55(4)	58(4)	8(3)	17(3)	-1(3)
P(2)	30(1)	27(1)	43(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)	O(8)	72(4)	47(4)	54(4)	2(3)	3(3)	12(3)
P(3)	30(1)	29(1)	33(1)	3(1)	7(1)	2(1)	O(9)	67(4)	39(3)	71(4)	4(3)	-1(3)	-9(3)
P(4)	31(1)	26(1)	29(1)	0(1)	8(1)	0(1)	O(10)	62(4)	80(5)	63(4)	26(4)	-4(3)	-15(4)
O(1)	47(3)	55(4)	48(3)	5(3)	6(3)	-1(3)	O(11)	49(4)	72(4)	59(4)	-4(4)	7(3)	15(3)
O(2)	52(4)	50(4)	62(4)	-5(3)	6(3)	4(3)	O(12)	59(4)	41(3)	58(4)	-3(3)	0(3)	-1(3)
O(3)	46(3)	62(4)	61(4)	7(3)	3(3)	-4(3)	C(13)	57(6)	80(8)	72(7)	-4(6)	20(5)	-2(5)
O(4)	47(3)	62(4)	57(4)	6(3)	14(3)	1(3)	C(14)	68(6)	68(7)	64(6)	-5(5)	8(5)	25(5)
O(5)	49(3)	45(3)	51(4)	3(3)	7(3)	8(3)	C(15)	97(8)	57(6)	65(7)	0(5)	16(6)	29(6)
O(6)	50(3)	45(3)	43(3)	-2(3)	5(3)	-4(3)	C(16)	101(9)	61(7)	100(10)	12(7)	2(8)	-19(6)
C(1)	54(5)	74(7)	44(5)	-3(5)	13(4)	4(4)	C(17)	80(7)	68(7)	91(8)	35(6)	-36(7)	-40(6)
C(2)	75(6)	58(6)	47(5)	-3(5)	7(5)	3(5)	C(18)	64(6)	84(8)	90(8)	12(7)	18(6)	-4(6)
C(3)	74(6)	42(5)	61(6)	-1(4)	-1(5)	-9(5)	C(19)	44(5)	105(9)	63(6)	-20(6)	23(5)	3(5)
C(4)	60(6)	54(6)	63(6)	9(5)	-9(5)	-16(5)	C(20)	54(6)	99(9)	58(6)	-2(6)	4(5)	17(6)
C(5)	55(6)	63(7)	97(9)	11(6)	20(6)	-9(5)	C(21)	79(7)	63(7)	54(6)	-5(5)	4(5)	21(5)
C(6)	59(6)	71(7)	92(8)	26(6)	30(6)	-9(5)	C(22)	91(8)	49(6)	53(6)	-6(4)	-4(5)	17(5)
C(7)	48(5)	98(8)	44(5)	3(5)	15(4)	12(5)	C(23)	51(5)	48(5)	76(7)	7(5)	-1(5)	-10(4)
C(8)	47(5)	68(6)	59(6)	-17(5)	-1(4)	20(5)	C(24)	48(5)	73(7)	60(6)	21(6)	7(4)	-12(5)
C(9)	87(7)	52(6)	48(6)	-7(5)	-9(5)	13(5)	N(1)	63(6)	65(6)	62(6)	-2(5)	-2(4)	3(5)
C(10)	57(5)	53(5)	44(5)	-2(4)	7(4)	-4(4)	N(2)	65(5)	55(5)	55(5)	-4(4)	-6(4)	-4(5)
							N(3)	63(7)	49(6)	136(14)	-26(7)	13(7)	-2(5)

Tabelle 78: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(\text{18C6})]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$

7.1.13 Cs_{1.25}Li_{1.75}P₂₁(18-Krone-6)₆ · 7NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	0	0	5000	56(1)	O(12)	2527(6)	633(8)	10970(8)	161(7)
O(1)	822(3)	1061(4)	5358(4)	57(2)	O(13)	1509(12)	650(20)	8863(16)	309(17)
O(2)	1007(4)	0	6088(5)	55(3)	C(11)	2721(7)	333(4)	11513(9)	107(6)
O(3)	-3(4)	0	3481(6)	60(3)	C(12)	2554(8)	-1267(9)	10980(11)	124(7)
O(4)	166(3)	1104(4)	4140(4)	60(2)	C(13)	2181(8)	1571(12)	10464(9)	157(10)
C(1)	602(4)	1607(6)	5084(6)	60(3)	C(14)	1645(9)	1505(18)	9489(17)	217(16)
C(2)	465(5)	1573(6)	4422(7)	63(4)	C(15)	1590(20)	1280(20)	8880(20)	320(30)
C(3)	1003(5)	1085(7)	6025(6)	64(4)	C(16)	1257(12)	334(4)	8344(18)	186(13)
C(4)	1265(5)	533(6)	6277(6)	63(4)	C(100)	3662(9)	146(16)	10570(13)	79(10)
C(5)	-230(5)	538(7)	3221(6)	72(4)	C(101)	2370(19)	560(20)	8080(30)	134(18)
C(6)	50(5)	1069(7)	3511(6)	69(4)	C(102)	3612(9)	725(13)	10623(14)	147(9)
N(1)	871(5)	0	4581(7)	64(4)	C(103)	3107(12)	1403(16)	9736(17)	191(13)
N(2A)	1493(7)	0	4117(8)	78(5)	N(4)	1540(7)	0	10197(9)	95(6)
N(2B)	1138(6)	0	4244(10)	96(7)	N(5)	3537(8)	0	9164(9)	102(7)
Cs(2)	4571(1)	0	14192(1)	99(1)	N(6)	515(9)	0	10581(17)	270(30)
O(5)	5235(3)	-1088(4)	14670(3)	50(2)	N(20)	5614(5)	0	12838(7)	68(5)
O(6)	5652(4)	0	14612(5)	54(3)	N(21)	6496(4)	0	13742(6)	49(4)
C(7)	5638(4)	-1082(7)	14625(6)	61(4)	N(23)	3033(10)	-5000	17601(13)	147(11)
C(8)	5211(5)	-1609(6)	14989(6)	60(3)	N(24)	3608(8)	0	13285(17)	141(12)
C(9)	5632(4)	-543(7)	14269(6)	64(4)	N(25)	5726(8)	0	11356(9)	104(7)
N(3)	4551(5)	0	12767(7)	60(4)	N(26)	6067(9)	-1379(13)	11052(10)	178(11)
O(21)	2987(4)	-5000	14602(6)	60(3)	H(1A)	794	1960	5261	72
O(22)	3083(3)	-3909(4)	15284(5)	61(2)	H(1B)	348	1657	5159	72
O(23)	3715(3)	-3873(5)	16544(5)	69(3)	H(2A)	335	1965	4231	75
O(24)	3866(4)	-5000	17218(7)	75(4)	H(2B)	720	1505	4354	75
C(21)	3819(5)	-3926(9)	17172(9)	82(5)	H(3A)	770	1104	6147	77
C(22)	3308(5)	-3388(7)	15581(8)	74(4)	H(3B)	1185	1451	6182	77
C(23)	3003(5)	-3916(7)	14665(8)	71(4)	H(4A)	1490	511	6140	76
C(24)	2734(5)	-4470(8)	14369(7)	74(4)	H(4B)	1408	555	6728	76
C(25)	3402(5)	-3405(7)	16240(8)	77(5)	H(5A)	-490	560	3284	86
C(26)	4092(6)	-4438(10)	17446(9)	96(6)	H(5B)	-321	541	2778	86
O(31)	1689(4)	-5000	12732(6)	71(4)	H(6A)	312	1039	3456	83
O(32)	1802(3)	-6114(5)	13367(4)	72(3)	H(6B)	-103	1445	3307	83
O(33)	1968(4)	-5000	15146(6)	62(4)	H(7A)	5664	-1454	14420	73
O(34)	1741(3)	-6088(4)	14476(5)	65(2)	H(7B)	5885	-1064	15036	73
C(31)	1780(5)	-6615(7)	14193(8)	75(4)	H(8A)	5449	-1606	15409	71
C(32)	1876(5)	-5547(7)	15395(7)	72(4)	H(8B)	5237	-1979	14781	71
C(33)	1594(5)	-6555(8)	13538(8)	74(4)	H(9A)	5881	-554	14178	76
C(34)	1654(5)	-6074(10)	12723(7)	88(6)	H(9B)	5367	-540	13878	76
C(35)	1991(5)	-6075(7)	15133(6)	66(4)	H(21A)	3551	-3971	17213	99
C(36)	1855(6)	-5545(11)	12594(7)	106(7)	H(21B)	3965	-3552	17389	99
P(1)	2910(1)	-1497(2)	12806(1)	48(1)	H(22A)	3135	-3024	15384	89
P(2)	2386(1)	-1507(2)	13041(2)	58(1)	H(22B)	3580	-3364	15550	89
P(3)	2516(1)	-2347(2)	13549(2)	55(1)	H(23A)	3278	-3936	14639	85
P(4)	2819(1)	-2985(2)	13154(2)	54(1)	H(23B)	2849	-3544	14455	85
P(5)	3226(1)	-2482(2)	14015(1)	50(1)	H(24A)	2484	-4483	14456	89
P(6)	2850(1)	-2419(2)	12432(1)	48(1)	H(24B)	2626	-4449	13922	89
P(7)	3450(1)	-1683(2)	13706(1)	45(1)	H(25A)	3515	-3007	16432	93
P(8)	3505(1)	-2721(2)	12656(1)	42(1)	H(25B)	3136	-3490	16273	93
P(9)	3916(1)	-2211(1)	13527(1)	39(1)	H(26A)	4200	-4422	17894	116
P(10)	3640(1)	-2213(2)	11971(1)	43(1)	H(26B)	4342	-4420	17359	116
P(11)	4211(1)	-1482(2)	13212(1)	42(1)	H(31A)	1636	-6952	14294	90
P(12)	4274(1)	-2692(2)	12344(1)	46(1)	H(31B)	2088	-6719	14355	90
P(13)	4677(1)	-2170(2)	13213(1)	42(1)	H(32A)	1568	-5562	15291	87
P(14)	4524(1)	-2381(2)	11713(2)	58(1)	H(32B)	2045	-5550	15844	87
P(15)	5109(1)	-1623(2)	12982(2)	53(1)	H(33A)	1613	-6949	13359	88
P(16)	5120(1)	-2921(2)	12174(2)	67(1)	H(33B)	1287	-6448	13375	88
P(17)	5516(1)	-2404(2)	13032(2)	61(1)	H(34A)	1337	-6030	12514	106
P(18)	5611(1)	-2257(2)	12204(2)	73(1)	H(34B)	1731	-6448	12572	106
P(19)	5288(1)	-1420(2)	11779(2)	79(1)	H(35A)	2300	-6057	15240	79
P(20)	4755(1)	-1449(2)	11995(2)	58(1)	H(35B)	1939	-6451	15308	79
P(21)	3773(1)	-1296(2)	12282(1)	45(1)	H(36A)	2170	-5563	12844	127
Cs(3)	2558(1)	0	9737(1)	61(1)	H(36B)	1792	-5545	12159	127
O(11)	2051(6)	1289(7)	9903(8)	133(5)					

Tabelle 79: Atomkoordinaten (·10⁴) und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von



	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	36(1)	69(1)	42(1)	0	1(1)	0	C(32)	69(10)	99(12)	56(9)	8(8)	36(9)	-1(9)
O(1)	52(5)	63(6)	37(5)	-3(4)	4(5)	4(4)	C(33)	44(8)	89(12)	80(12)	-23(9)	21(9)	3(8)
O(2)	38(7)	57(8)	45(7)	0	-1(6)	0	C(34)	53(10)	160(17)	45(9)	-33(10)	15(9)	-6(10)
O(3)	45(7)	58(8)	44(7)	0	-8(7)	0	C(35)	56(9)	92(11)	58(9)	20(8)	34(8)	10(8)
O(4)	49(5)	71(6)	39(5)	-2(4)	0(5)	0(5)	C(36)	63(11)	230(20)	37(9)	-11(11)	31(9)	-6(13)
C(1)	48(8)	60(9)	58(9)	-6(7)	12(7)	-4(6)	P(1)	35(2)	73(2)	31(2)	4(1)	11(2)	-3(2)
C(2)	53(8)	55(9)	71(10)	15(7)	19(8)	9(7)	P(2)	40(2)	88(3)	48(2)	3(2)	23(2)	-2(2)
C(3)	52(9)	83(10)	39(8)	-17(7)	6(7)	-14(7)	P(3)	43(2)	81(3)	42(2)	-3(2)	22(2)	-14(2)
C(4)	46(8)	80(10)	38(7)	-6(7)	-3(7)	-6(7)	P(4)	47(2)	74(2)	44(2)	-4(2)	22(2)	-15(2)
C(5)	68(10)	88(12)	34(8)	1(7)	1(8)	10(8)	P(5)	45(2)	76(2)	30(2)	3(2)	18(2)	-8(2)
C(6)	77(11)	66(9)	52(9)	26(7)	19(9)	16(8)	P(6)	32(2)	79(2)	26(2)	-7(1)	8(2)	-14(2)
N(1)	49(10)	92(13)	41(9)	0	14(9)	0	P(7)	37(2)	68(2)	24(1)	-5(1)	9(1)	-12(1)
N(2A)	82(14)	93(14)	60(11)	0	34(11)	0	P(8)	35(2)	62(2)	23(1)	-5(1)	8(1)	-8(1)
N(2B)	51(12)	110(17)	87(16)	0	-5(12)	0	P(9)	31(2)	60(2)	18(1)	2(1)	4(1)	-8(1)
Cs(2)	81(1)	129(2)	79(1)	0	31(1)	0	P(10)	29(2)	74(2)	19(1)	2(1)	5(1)	1(1)
O(5)	36(5)	73(6)	28(4)	6(4)	3(4)	8(4)	P(11)	32(2)	63(2)	23(1)	5(1)	7(1)	-7(1)
O(6)	36(7)	88(9)	34(6)	0	13(6)	0	P(12)	32(2)	67(2)	33(2)	1(1)	8(2)	0(1)
C(7)	34(7)	108(12)	31(7)	9(7)	6(6)	21(7)	P(13)	27(2)	63(2)	26(2)	8(1)	3(1)	-3(1)
C(8)	69(9)	69(9)	35(6)	5(6)	19(7)	6(7)	P(14)	37(2)	98(3)	37(2)	4(2)	16(2)	9(2)
C(9)	48(8)	105(12)	50(8)	6(8)	32(8)	18(7)	P(15)	31(2)	76(2)	44(2)	10(2)	12(2)	-6(2)
N(3)	51(10)	83(12)	45(9)	0	20(9)	0	P(16)	40(2)	90(3)	72(3)	3(2)	26(2)	11(2)
O(21)	46(8)	73(9)	58(8)	0	20(7)	0	P(17)	30(2)	93(3)	53(2)	23(2)	11(2)	6(2)
O(22)	46(5)	71(6)	73(7)	7(5)	33(5)	-6(4)	P(18)	41(2)	110(3)	73(3)	24(2)	30(2)	17(2)
O(23)	50(6)	84(7)	74(7)	-16(6)	30(6)	-13(5)	P(19)	56(2)	116(4)	81(3)	40(3)	46(2)	18(2)
O(24)	44(8)	122(13)	56(9)	0	19(8)	0	P(20)	42(2)	88(3)	48(2)	24(2)	23(2)	14(2)
C(21)	44(9)	99(13)	97(14)	-32(11)	25(10)	-17(9)	P(21)	33(2)	71(2)	26(2)	9(1)	10(1)	3(1)
C(22)	53(9)	63(10)	113(14)	9(9)	43(10)	-1(7)	Cs(3)	50(1)	92(1)	29(1)	0	8(1)	0
C(23)	65(10)	72(10)	83(11)	20(8)	40(10)	8(8)	N(4)	79(14)	139(19)	49(11)	0	14(11)	0
C(24)	47(9)	115(14)	51(9)	7(9)	15(8)	7(9)	N(5)	106(18)	135(19)	63(13)	0	38(14)	0
C(25)	62(10)	73(11)	103(14)	-10(9)	43(10)	-13(8)	N(6)	56(17)	610(90)	130(30)	0	40(20)	0
C(26)	64(11)	147(19)	63(11)	-29(11)	16(10)	-30(12)	N(20)	40(9)	118(15)	47(9)	0	20(8)	0
O(31)	52(8)	125(13)	45(8)	0	29(8)	0	N(21)	36(8)	73(10)	48(9)	0	26(8)	0
O(32)	45(6)	122(9)	48(6)	-16(5)	20(5)	4(6)	N(23)	130(20)	210(30)	110(20)	0	60(20)	0
O(33)	55(8)	96(10)	50(8)	0	37(7)	0	N(24)	77(15)	80(15)	280(40)	0	90(20)	0
O(34)	50(6)	74(6)	70(7)	4(5)	27(6)	7(5)	N(25)	120(20)	125(18)	65(13)	0	45(14)	0
C(31)	67(10)	74(11)	97(13)	-7(9)	51(11)	5(8)	N(26)	220(30)	240(30)	106(15)	-52(16)	106(18)	-90(20)

Tabelle 80: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}(\text{18-Krone-6})_6 \cdot 7\text{NH}_3$

7.1.14 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
P(1)	6860(30)	3600(8)	319(2)	48(5)	P(4)	0	0	0	51(1)
P(2A)	8251(6)	4928(6)	688(5)	76(4)	H(1A)	3303	5409	896	67
P(2B)	8156(8)	4670(20)	525(5)	66(3)	H(1B)	3090	5130	450	67
P(3A)	7828(15)	4721(15)	485(4)	78(3)	H(1C)	3638	4551	704	67
P(3B)	7549(13)	4138(11)	369(2)	83(5)	H(2A)	-538	3059	414	111
Li(1)	1316(3)	3333	833	47(1)	H(2B)	-70	2335	202	111
N(1)	3091(1)	4818(1)	702(1)	45(1)	H(2C)	543	3677	139	111
N(2)	145(2)	3062(2)	324(1)	74(1)	H(1)	-810(80)	190(90)	20(30)	20(20)
					H(2)	0	0	330(30)	360(160)

Tabelle 81: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	84(14)	35(4)	24(1)	6(2)	-5(4)	30(7)
P(2A)	32(2)	28(2)	158(12)	28(4)	-16(3)	7(1)
P(2B)	34(3)	78(7)	67(5)	30(6)	19(3)	14(3)
P(3A)	102(6)	71(6)	74(6)	45(6)	33(6)	53(6)
P(3B)	149(14)	62(5)	47(4)	24(3)	49(6)	59(6)
Li(1)	44(1)	51(2)	49(2)	10(2)	5(1)	26(1)
N(1)	48(1)	39(1)	50(1)	5(1)	7(1)	24(1)
N(2)	56(1)	88(1)	72(1)	17(1)	-9(1)	31(1)
P(4)	59(1)	59(1)	34(1)	0	0	30(1)

Tabelle 82: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](\text{PH}_2)(\text{HP}_7)$

7.1.15 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
P(1)	10000	0	1692(3)	25(1)	H(1A)	11673	3423	-16	80
P(2)	10425(2)	1298(1)	808(2)	38(1)	H(1B)	12272	4332	392	80
P(3)	11674(2)	1674(2)	0	48(1)	H(1C)	12506	3975	-668	80
P(4A)	13333	6667	1685(3)	23(1)	H(2A)	10089	4709	-3221	65
P(5A)	13333	6667	5072(2)	23(1)	H(2B)	10970	5333	-3700	65
P(6A)	12025(2)	6202(2)	4211(2)	31(1)	H(2C)	10618	5580	-2649	65
P(7A)	12425(2)	7041(2)	2590(2)	34(1)	H(3A)	10665	5480	-108	133
P(8A)	11689(2)	4959(2)	3407(2)	50(1)	H(3B)	11619	5929	126	133
P(4B)	13333	6667	1685(3)	23(1)	H(3C)	11022	5108	776	133
P(5B)	13333	6667	5072(2)	23(1)	H(4A)	12279	3957	-3230	141
P(6B)	12042(9)	5719(12)	4035(12)	35(5)	H(4B)	12775	4926	-3287	141
P(7B)	12880(20)	7517(16)	2444(13)	61(8)	H(4C)	11981	4427	-4040	141
P(8B)	11599(9)	6514(9)	3244(12)	38(5)	H(5A)	9654	3088	-830	83
Na(1)	11301(2)	4512(2)	-1623(2)	43(1)	H(5B)	10023	2683	-1639	83
N(1)	12059(6)	3975(6)	-262(6)	53(2)	H(5C)	9567	3121	-2160	83
N(2)	10639(5)	5132(4)	-3021(6)	43(2)	H(7A)	13291	1846	-3411	87
N(3)	11123(7)	5400(7)	65(9)	89(3)	H(7B)	12652	968	-3886	87
N(4)	12234(7)	4445(8)	-3317(9)	94(4)	H(7C)	12410	1343	-2857	87
N(5)	9920(6)	3135(5)	-1551(6)	56(2)	H(8A)	12079	671	-6369	158
Na(2)	12151(2)	2151(2)	-5000	46(1)	H(8B)	12752	1463	-7005	158
N(7)	12716(6)	1469(6)	-3560(6)	58(2)	H(8C)	11811	1122	-7258	158
N(8)	12207(9)	1199(8)	-6677(10)	105(4)	H(9A)	13994	3459	-4769	66
N(9)	13555(5)	3555(5)	-5000	44(2)	H(9B)	13520	3932	-4476	66
N(11)	13145(7)	0	-5000	70(3)	H(9C)	13665	3787	-5756	66
N(12)	9990(6)	6496(5)	-1774(7)	63(2)					

Tabelle 83: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	29(1)	29(1)	17(1)	0	0	15(1)	Na(1)	49(2)	43(2)	44(2)	6(1)	-4(1)	29(2)
P(2)	47(1)	19(1)	44(1)	-10(1)	1(1)	13(1)	N(1)	70(5)	50(5)	49(4)	-15(3)	-17(4)	37(4)
P(3)	29(1)	29(1)	63(2)	-2(1)	2(1)	-4(1)	N(2)	56(4)	37(4)	44(3)	4(3)	3(3)	29(3)
P(4A)	27(1)	27(1)	16(1)	0	0	13(1)	N(3)	105(8)	81(6)	99(7)	-45(6)	-48(6)	60(6)
P(5A)	27(1)	27(1)	16(1)	0	0	14(1)	N(4)	94(7)	121(9)	99(7)	69(7)	47(6)	78(7)
P(6A)	20(1)	39(2)	34(1)	-4(1)	6(1)	14(1)	N(5)	92(6)	43(4)	39(4)	0(3)	0(3)	40(4)
P(7A)	37(2)	46(2)	35(1)	-4(1)	-12(1)	32(2)	Na(2)	40(2)	40(2)	56(3)	3(1)	-3(1)	20(2)
P(8A)	31(1)	28(1)	59(2)	-3(1)	2(1)	-8(1)	N(7)	58(5)	81(6)	51(4)	27(4)	12(4)	46(5)
P(4B)	27(1)	27(1)	16(1)	0	0	13(1)	N(8)	125(10)	97(7)	128(8)	-84(7)	-87(8)	82(8)
P(5B)	27(1)	27(1)	16(1)	0	0	14(1)	N(9)	38(4)	38(4)	45(5)	-1(2)	1(2)	11(4)
P(6B)	20(6)	38(10)	27(6)	0(6)	12(5)	-1(6)	N(11)	55(5)	73(8)	88(8)	-17(6)	-9(3)	37(4)
P(7B)	160(20)	63(14)	24(7)	13(8)	21(10)	104(17)	N(12)	73(5)	54(4)	63(5)	-20(4)	10(4)	32(4)
P(8B)	32(7)	32(8)	44(8)	2(6)	6(6)	12(6)							

Tabelle 84: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

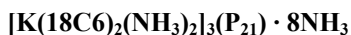
7.1.16 [K(18C6)₂(NH₃)₂]₃(P₂₁) · 8NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(1)	3362(3)	4975(9)	3415(6)	45(2)	P(1)	4206(1)	10537(3)	−4895(2)	38(1)	H(15A)	3535	4028	−76	51
O(2)	4141(1)	7046(4)	2086(8)	40(1)	P(2)	4226(1)	10579(3)	−6035(3)	43(1)	H(15B)	3752	3744	584	51
O(3)	3373(2)	4680(7)	840(5)	37(2)	P(3)	3745(1)	10468(3)	−6274(2)	41(1)	H(16A)	2856	4849	1445	46
O(4)	3966(3)	5950(9)	3369(5)	37(2)	P(4)	3525(1)	9323(3)	−5438(3)	40(1)	H(16B)	2774	3390	1529	46
O(5)	3966(2)	5779(9)	861(6)	42(3)	P(5)	3491(1)	11406(3)	−5417(3)	43(1)	H(17A)	3697	3933	3799	49
O(6)	3116(1)	3951(5)	2149(8)	44(2)	P(6)	3907(1)	8910(4)	−4722(2)	38(1)	H(17B)	3484	4538	4394	49
O(7)	5339(3)	4755(8)	3342(6)	38(3)	P(7)	3863(1)	11989(4)	−4698(2)	40(1)	H(18A)	4240	7254	3793	48
O(8)	4666(3)	5334(7)	5868(6)	38(3)	P(8)	3640(1)	9307(3)	−3757(2)	35(1)	H(18B)	3975	7827	3306	48
O(9)	4747(3)	7392(8)	4939(5)	36(3)	P(9)	3620(1)	11414(3)	−3734(2)	38(1)	H(19A)	2750	3756	2768	64
O(10)	5257(3)	2691(9)	4281(5)	40(3)	P(10)	3984(1)	8876(2)	−2918(3)	36(1)	H(19B)	2875	5163	2733	64
O(11)	4816(3)	2925(9)	5342(6)	42(3)	P(11)	3963(1)	11878(2)	−2898(3)	35(1)	H(20A)	4482	6428	1481	55
O(12)	5183(2)	7132(8)	3863(5)	37(3)	P(12)	3641(1)	9260(3)	−2075(2)	37(1)	H(20B)	4434	7917	1447	55
O(13)	2181(3)	10529(9)	3591(6)	49(3)	P(13)	3610(1)	11380(3)	−2094(2)	38(1)	H(21A)	4463	7833	2716	64
O(14)	2154(3)	10764(8)	641(6)	43(3)	P(14)	3909(1)	8864(3)	−1114(2)	39(1)	H(21B)	4461	6332	2748	64
O(15)	2714(2)	10912(7)	1364(4)	43(2)	P(15)	3837(1)	11072(4)	−1111(2)	39(1)	H(22A)	2998	4128	3852	66
O(16)	1612(2)	10888(7)	1460(4)	41(2)	P(16)	3526(1)	9209(4)	−402(3)	43(1)	H(22B)	3213	3188	3418	66
O(17)	1632(2)	10150(7)	2875(4)	44(2)	P(17)	3469(1)	11283(4)	−424(3)	43(1)	H(23A)	3267	2911	1068	57
O(18)	2730(2)	10189(7)	2827(4)	45(2)	P(18)	3732(1)	10372(4)	446(3)	45(1)	H(23B)	3045	3543	504	57
C(1)	4481(4)	6436(12)	5891(10)	47(4)	P(19)	4210(1)	10572(4)	211(3)	44(1)	H(24A)	3974	7637	824	58
C(2)	4916(4)	8424(14)	4678(9)	43(4)	P(20)	4195(1)	10543(3)	−927(2)	37(1)	H(24B)	4246	6985	401	58
C(3)	4489(4)	4207(12)	6030(10)	42(4)	P(21)	4295(1)	10411(2)	−2907(3)	37(1)	H(25A)	1310	11392	2624	55
C(4)	5507(5)	5842(14)	3188(10)	51(5)	N(7)	5159(2)	5928(7)	7118(11)	61(2)	H(25B)	1182	10009	2762	55
C(5)	4674(4)	7533(13)	5654(9)	46(4)	N(8)	2969(4)	7248(12)	760(8)	65(4)	H(26A)	1404	9302	1687	51
C(6)	5077(4)	1647(12)	4526(8)	38(4)	N(9)	2940(4)	7512(11)	3494(9)	62(4)	H(26B)	1178	10444	1527	51
C(7)	4995(3)	8161(12)	3936(10)	48(5)	N(10)	5203(3)	9065(10)	7154(19)	120(5)	H(27A)	2907	10462	3819	67
C(8)	5012(4)	1811(12)	5303(7)	39(4)	N(11)	2201(2)	14901(10)	699(6)	67(3)	H(27B)	2695	11596	3563	67
C(9)	4712(4)	3084(12)	6040(8)	41(4)	N(12)	2251(2)	7876(8)	138(5)	59(3)	H(28A)	2673	9719	582	61
C(10)	5304(4)	6885(15)	3160(10)	52(5)	N(13)	2257(2)	13424(10)	3993(6)	68(3)	H(28B)	2884	10902	403	61
C(11)	5516(4)	3652(12)	3332(9)	39(4)	N(14)	2248(3)	6164(13)	3462(6)	85(4)	H(29A)	3174	10243	2658	58
C(12)	5326(4)	2542(14)	3524(7)	43(4)	H(1A)	4407	6578	6376	56	H(29B)	3006	11548	2513	58
C(13)	3794(4)	5533(13)	213(9)	43(4)	H(1B)	4304	6339	5576	56	H(30A)	3150	10517	1453	61
C(14)	3793(4)	5789(14)	3987(10)	50(4)	H(2A)	5102	8542	4961	52	H(30B)	2930	9384	1656	61
C(15)	3618(4)	4379(12)	367(9)	42(4)	H(2B)	4793	9198	4709	52	H(31A)	1429	10988	496	65
C(16)	2942(4)	4002(13)	1515(8)	38(3)	H(3A)	4330	4076	5668	50	H(31B)	1645	9797	605	65
C(17)	3583(4)	4692(12)	3935(8)	41(3)	H(3B)	4389	4296	6494	50	H(32A)	1457	10286	3838	59
C(18)	4122(4)	7131(12)	3354(9)	40(4)	H(4A)	5612	5744	2730	61	H(32B)	1647	11493	3600	59
C(19)	2936(4)	4273(15)	2757(9)	53(4)	H(4B)	5662	5982	3556	61	H(33A)	1867	11433	−105	53
C(20)	4328(4)	7102(14)	1470(8)	46(4)	H(5A)	4561	8323	5725	55	H(33B)	1878	12279	595	53
C(21)	4331(4)	7084(17)	2724(8)	53(5)	H(5B)	4862	7570	5939	55	H(34A)	2420	12243	474	56
C(22)	3125(4)	4039(13)	3425(8)	55(4)	H(6A)	5189	856	4449	46	H(34B)	2408	11284	−177	56
C(23)	3158(3)	3691(12)	946(7)	48(3)	H(6B)	4885	1607	4260	46	H(35A)	2469	9172	3875	65
C(24)	4123(4)	6944(13)	836(9)	49(4)	H(7A)	4807	8018	3665	57	H(35B)	2456	10313	4422	65
C(25)	1350(4)	10491(13)	2549(9)	46(4)	H(7B)	5098	8903	3734	57	H(36A)	1930	10241	4443	70
C(26)	1371(4)	10209(14)	1760(8)	42(4)	H(8A)	4907	1068	5495	47	H(36B)	1927	9098	3895	70
C(27)	2718(5)	10675(14)	3565(8)	55(5)	H(8B)	5202	1944	5570	47	H(1C)	3587	8205	2238	102
C(28)	2697(4)	10632(13)	648(9)	51(5)	H(9A)	4885	3260	6359	49	H(1D)	3279	7702	2378	102
C(29)	2989(4)	10630(14)	2460(10)	48(4)	H(9B)	4608	2319	6206	49	H(1E)	3388	7847	1642	102
C(30)	2959(4)	10299(15)	1699(10)	51(4)	H(10A)	5135	6699	2832	63	H(2C)	4241	3093	2092	137
C(31)	1621(5)	10697(14)	711(10)	54(5)	H(10B)	5412	7633	2984	63	H(2D)	3985	2408	1762	137
C(32)	1640(4)	10568(14)	3585(9)	49(4)	H(11A)	5686	3735	3669	47	H(2E)	4009	2479	2542	137
C(33)	1879(2)	11410(10)	416(5)	44(3)	H(11B)	5602	3532	2856	47	H(3C)	5595	6615	5209	84
C(34)	2413(2)	11348(10)	342(5)	46(3)	H(12A)	5137	2525	3243	52	H(3D)	5615	5411	5597	84
C(35)	2456(3)	10093(10)	3916(6)	54(3)	H(12B)	5439	1756	3440	52	H(3E)	5410	6416	5853	84
C(36)	1926(3)	10020(12)	3937(5)	58(3)	H(13A)	3933	5399	−190	52	H(4C)	4325	4351	3932	86
K(1)	3684(1)	5180(2)	2126(2)	40(1)	H(13B)	3657	6239	102	52	H(4D)	4500	3181	3818	86
N(1)	3444(2)	7655(7)	2090(11)	68(2)	H(14A)	3672	6555	4074	60	H(4E)	4530	4238	3315	86
N(2)	4041(2)	2898(9)	2132(13)	92(3)	H(14B)	3930	5668	4392	60	H(5C)	2172	13561	1757	102
K(2)	4998(1)	5030(4)	4603(3)	39(1)						H(5D)	2226	13530	2528	102
N(3)	5489(3)	6042(12)	5464(9)	56(4)						H(5E)	1913	13424	2250	102
N(4)	4504(4)	4028(11)	3775(9)	58(4)						H(6C)	2005	7529	2012	121
K(3)	2174(1)	10510(2)	2114(3)	52(1)						H(6D)	2339	7520	2114	121
N(5)	2110(2)	13223(8)	2172(9)	68(3)						H(6E)	2210	7721	1400	121
N(6)	2184(3)	7870(9)	1868(5)	81(4)										

Tabelle 85: Atomkoordinaten (· 10⁴) und isotrope thermische Auslenkungsparameter (Å² · 10³) von [K(18C6)₂(NH₃)₂]₃(P₂₁) · 8NH₃

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	47(6)	46(5)	42(5)	0(4)	-2(5)	-9(4)	C(29)	29(7)	60(8)	55(9)	-13(7)	-13(6)	-2(6)
O(2)	37(3)	46(3)	36(3)	0(6)	8(8)	-7(2)	C(30)	39(9)	67(9)	46(8)	-5(7)	2(7)	0(7)
O(3)	32(5)	39(4)	39(5)	-12(4)	5(4)	-8(4)	C(31)	61(11)	56(8)	47(9)	-11(7)	-7(8)	-8(7)
O(4)	54(7)	34(4)	22(5)	-4(4)	7(4)	-6(4)	C(32)	40(9)	65(9)	44(9)	-19(7)	13(7)	3(7)
O(5)	38(6)	46(5)	42(6)	3(4)	10(5)	-9(4)	C(33)	47(7)	58(6)	28(5)	-5(5)	-4(5)	3(5)
O(6)	35(3)	44(3)	51(5)	0(6)	4(6)	-5(2)	C(34)	42(6)	65(7)	32(6)	14(5)	9(5)	-3(5)
O(7)	41(7)	39(5)	33(6)	-10(4)	-2(5)	-3(5)	C(35)	66(8)	59(7)	37(6)	-1(5)	-10(6)	7(6)
O(8)	40(7)	27(5)	47(7)	6(4)	11(6)	0(4)	C(36)	54(7)	95(9)	25(5)	2(5)	-1(5)	2(6)
O(9)	46(7)	22(4)	41(6)	-3(4)	4(6)	0(4)	K(1)	42(1)	43(1)	34(1)	-6(2)	1(2)	-6(1)
O(10)	41(7)	42(5)	38(6)	2(4)	1(5)	-7(5)	N(1)	68(5)	68(5)	69(5)	22(10)	3(13)	21(4)
O(11)	54(8)	34(5)	38(6)	-7(5)	-1(6)	-8(5)	N(2)	113(8)	90(6)	72(7)	-20(12)	-10(15)	36(6)
O(12)	52(7)	31(5)	29(6)	9(4)	11(5)	0(5)	K(2)	48(1)	33(1)	37(1)	2(1)	7(1)	1(1)
O(13)	46(7)	66(6)	36(5)	2(4)	-3(5)	-2(5)	N(3)	49(9)	55(8)	65(10)	-3(7)	3(8)	-18(6)
O(14)	47(6)	48(4)	33(5)	8(4)	-3(5)	1(4)	N(4)	63(10)	45(7)	65(10)	10(7)	2(8)	19(7)
O(15)	39(4)	49(4)	43(5)	2(4)	4(3)	3(4)	K(3)	38(1)	82(1)	36(1)	3(2)	1(3)	-3(1)
O(16)	45(5)	48(4)	31(4)	-2(3)	0(3)	-6(4)	N(5)	61(5)	96(6)	48(7)	16(7)	-2(8)	23(4)
O(17)	45(5)	53(4)	33(4)	-3(4)	1(3)	5(4)	N(6)	106(9)	87(7)	49(8)	12(5)	-6(6)	-21(6)
O(18)	44(5)	49(4)	44(5)	-8(4)	2(4)	-3(4)	P(1)	38(3)	37(2)	39(3)	2(2)	-3(2)	-1(2)
C(1)	59(12)	34(8)	49(10)	-3(7)	-6(9)	9(7)	P(2)	42(3)	41(2)	44(3)	5(2)	-1(2)	-6(2)
C(2)	35(9)	46(8)	48(10)	-16(8)	-2(8)	3(7)	P(3)	49(3)	41(2)	34(2)	3(2)	-3(2)	-3(2)
C(3)	35(10)	42(8)	48(10)	-2(7)	12(8)	-9(7)	P(4)	40(2)	41(2)	38(2)	-8(2)	-6(2)	-2(2)
C(4)	62(13)	54(10)	37(10)	18(8)	4(9)	-21(9)	P(5)	45(2)	39(2)	43(2)	-1(2)	-4(2)	4(2)
C(5)	39(10)	36(8)	63(12)	10(8)	6(9)	3(7)	P(6)	37(2)	35(2)	41(2)	-2(2)	-2(2)	1(2)
C(6)	45(9)	21(7)	47(9)	15(7)	0(9)	-4(6)	P(7)	44(3)	34(2)	40(2)	2(2)	-7(2)	-1(2)
C(7)	15(7)	35(8)	94(13)	-11(8)	-10(8)	-12(6)	P(8)	35(3)	32(2)	37(2)	-1(2)	-2(2)	1(2)
C(8)	59(10)	35(8)	22(7)	19(6)	5(7)	5(7)	P(9)	44(3)	31(2)	38(2)	-5(2)	-4(2)	1(2)
C(9)	62(12)	34(7)	26(8)	-1(6)	14(8)	-3(7)	P(10)	40(1)	30(1)	39(1)	0(2)	4(3)	1(1)
C(10)	38(11)	60(10)	58(12)	4(9)	-1(9)	-17(8)	P(11)	41(1)	29(1)	36(1)	2(2)	1(3)	-2(1)
C(11)	33(9)	49(9)	36(9)	4(7)	13(7)	-4(7)	P(12)	39(3)	34(2)	39(3)	-1(2)	0(2)	-5(2)
C(12)	60(12)	46(8)	24(8)	-16(7)	1(8)	8(8)	P(13)	38(3)	33(2)	42(2)	-5(2)	-1(2)	2(2)
C(13)	44(9)	59(8)	26(7)	-1(6)	-10(7)	11(7)	P(14)	49(3)	29(2)	37(2)	0(2)	0(2)	0(2)
C(14)	46(10)	55(8)	48(9)	9(7)	-2(8)	-10(7)	P(15)	48(3)	32(2)	39(2)	-1(2)	3(2)	-1(2)
C(15)	33(7)	57(7)	36(7)	7(6)	-9(5)	4(6)	P(16)	45(3)	43(2)	41(2)	-5(2)	5(2)	-9(2)
C(16)	39(8)	34(6)	41(8)	-13(5)	-3(6)	3(5)	P(17)	42(2)	45(2)	41(2)	-7(2)	9(2)	2(2)
C(17)	44(8)	52(7)	27(6)	1(6)	5(6)	9(6)	P(18)	44(3)	48(2)	43(3)	-2(2)	9(2)	0(2)
C(18)	43(9)	29(6)	49(9)	-5(6)	-1(8)	-7(6)	P(19)	44(3)	49(2)	38(3)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
C(19)	38(9)	74(9)	47(9)	-8(7)	8(7)	-19(7)	P(20)	32(3)	42(2)	38(3)	-3(2)	3(2)	-4(2)
C(20)	60(12)	46(8)	32(9)	-15(7)	13(9)	1(8)	P(21)	36(1)	37(1)	37(1)	-1(2)	2(3)	0(1)
C(21)	40(10)	83(11)	37(10)	-18(8)	7(8)	-27(8)	N(7)	59(5)	68(5)	56(5)	-11(9)	-28(10)	9(4)
C(22)	62(9)	59(8)	44(8)	-3(6)	15(7)	-10(7)	N(8)	71(10)	60(7)	62(9)	-10(6)	9(7)	4(6)
C(23)	40(7)	57(8)	45(8)	3(6)	-4(6)	-9(6)	N(9)	61(9)	48(6)	77(10)	10(6)	10(7)	-7(6)
C(24)	56(11)	41(7)	49(10)	0(7)	9(8)	-14(7)	N(10)	144(11)	71(6)	146(13)	10(15)	10(20)	-30(6)
C(25)	44(9)	49(7)	44(8)	-1(6)	-11(7)	1(6)	N(11)	61(6)	72(7)	66(7)	22(5)	-6(5)	2(5)
C(26)	24(7)	58(8)	46(7)	-3(6)	-11(5)	-3(6)	N(12)	65(6)	56(5)	55(6)	7(5)	3(5)	3(5)
C(27)	65(12)	63(9)	38(10)	-32(7)	-21(9)	-1(8)	N(13)	65(7)	78(7)	60(7)	-17(5)	-4(6)	10(5)
C(28)	30(8)	55(8)	68(12)	-38(8)	6(8)	-1(6)	N(14)	71(8)	117(10)	65(8)	15(7)	-13(6)	-10(7)

Tabelle 86: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von



7.1.17 Rb₂[B₁₂H₁₂] · 8NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	0	0	2012(1)	21(1)	B(1)	1139(1)	4448(2)	5000	17(1)
N(1)	2085(1)	414(2)	3027(1)	29(1)	B(2)	242(1)	2876(2)	5000	16(1)
N(2)	1429(1)	1740(2)	0	28(1)	B(3)	428(1)	4174(1)	3496(1)	18(1)
N(3)	847(1)	-2923(3)	0	40(1)	B(4)	725(1)	-3733(1)	4072(1)	18(1)
H(1A)	2630(16)	300(20)	2700(20)	56(5)	H(1)	1867(9)	4045(18)	5000	14(4)
H(1B)	2028(10)	1320(20)	3493(16)	61(5)	H(2)	416(10)	1553(18)	5000	15(3)
H(1C)	2046(11)	-410(20)	3583(18)	53(5)	H(3)	695(7)	3654(13)	2492(11)	16(3)
H(2A)	1436(16)	2810(30)	0	64(8)	H(4)	1208(7)	-2904(13)	3483(11)	21(3)
H(2B)	1748(10)	1595(18)	717(15)	65(5)					
H(3A)	1370(20)	-2870(40)	0	85(10)					
H(3B)	692(12)	-3610(20)	720(20)	106(7)					

Tabelle 87: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₂[B₁₂H₁₂] · 8NH₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	27(1)	22(1)	16(1)	0	0	-4(1)	B(1)	17(1)	17(1)	18(1)	0	0	-1(1)
N(1)	27(1)	34(1)	27(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)	B(2)	21(1)	14(1)	14(1)	0	0	-1(1)
N(2)	28(1)	38(1)	19(1)	0	0	0(1)	B(3)	23(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(3)	36(1)	53(1)	31(1)	0	0	17(1)	B(4)	20(1)	16(1)	17(1)	1(1)	2(1)	-1(1)

Tabelle 88: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₂[B₁₂H₁₂] · 8NH₃

7.1.18 Cs[Na(NH₃)₆][B₁₀H₁₀] · NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	7601(1)	5201(1)	1134(1)	19(1)	B(1)	6759(6)	3484(4)	-2123(3)	19(1)
Cs(2)	2627(1)	4846(1)	3768(1)	17(1)	B(2)	8727(6)	3253(4)	-188(3)	18(1)
Na(1)	7222(2)	8414(1)	3606(1)	25(1)	B(3)	8089(6)	2516(4)	-1725(3)	17(1)
N(1)	7207(4)	6981(3)	2690(2)	26(1)	B(4)	8508(6)	3834(4)	-1845(3)	19(1)
N(2)	7128(4)	7167(3)	4720(2)	28(1)	B(5)	6610(5)	4299(4)	-1379(3)	19(1)
N(3)	10219(4)	7668(3)	3678(2)	30(1)	B(6)	6189(5)	2989(4)	-1268(3)	17(1)
N(4)	4202(4)	8524(3)	3577(3)	33(1)	B(7)	7855(6)	2398(4)	-686(3)	18(1)
N(5)	8005(5)	9457(3)	2455(2)	33(1)	B(8)	9489(5)	2997(4)	-1087(3)	17(1)
N(6)	7019(5)	9899(3)	4499(2)	38(1)	B(9)	8432(5)	4250(4)	-837(3)	18(1)
Na(2)	3646(2)	1476(1)	1533(1)	24(1)	B(10)	6788(5)	3651(4)	-437(3)	17(1)
N(7)	2920(4)	3195(3)	2147(2)	26(1)	B(11)	13022(5)	6574(4)	5240(3)	17(1)
N(8)	3018(4)	2545(3)	281(2)	29(1)	B(12)	11178(6)	6517(4)	7202(3)	21(1)
N(9)	6389(4)	1948(3)	1315(2)	32(1)	B(13)	11759(6)	7471(4)	5699(3)	16(1)
N(10)	4402(5)	957(3)	2937(2)	34(1)	B(14)	11271(5)	6200(4)	5524(3)	17(1)
N(11)	725(4)	1271(3)	1590(2)	33(1)	B(15)	13178(5)	5616(4)	5938(3)	20(1)
N(12)	4529(5)	-302(3)	1119(3)	52(1)	B(16)	13673(5)	6903(4)	6112(3)	18(1)
N(13)	11041(6)	10245(5)	3722(4)	45(1)	B(17)	12052(6)	7434(4)	6742(3)	17(1)
N(14)	1712(6)	488(4)	-488(3)	35(1)	B(18)	10370(5)	6934(4)	6331(3)	17(1)
					B(19)	11387(6)	5626(4)	6497(3)	22(1)
					B(20)	13074(6)	6140(4)	6911(3)	22(1)
H(1A)	7320	6380	2966	38	H(11A)	239	1517	1138	50
H(1B)	8028	6977	2346	38	H(11B)	254	1622	1999	50
H(1C)	6267	7063	2425	38	H(11C)	633	599	1654	50
H(2A)	7213	6525	4533	43	H(12A)	3777	-499	802	78
H(2B)	6187	7315	4979	43	H(12B)	4664	-724	1547	78
H(2C)	7950	7207	5052	43	H(12C)	5468	-331	855	78
H(3A)	10321	6986	3784	45	H(13A)	11090(80)	10250(50)	3210(40)	80(30)
H(3B)	10695	7976	4063	45	H(13B)	10630(70)	9800(50)	3910(40)	50(20)
H(3C)	10694	7779	3213	45	H(13C)	10470(100)	10930(70)	3940(50)	140(40)
H(4A)	3881	8416	3084	50	H(14A)	750(70)	890(40)	-610(30)	48(18)
H(4B)	3748	9153	3727	50	H(14B)	2110(70)	730(50)	-190(40)	50(20)
H(4C)	3897	8042	3909	50	H(14C)	1520(80)	-80(50)	-230(40)	80(30)
H(5A)	9033	9232	2321	50	H(1)	6210(50)	3470(30)	-2740(20)	23(4)
H(5B)	7911	10124	2586	50	H(2)	9210(50)	3200(30)	400(30)	23(4)
H(5C)	7354	9393	2045	50	H(3)	8510(50)	1910(30)	-2100(20)	23(4)
H(6A)	7392	10430	4249	57	H(4)	9280(50)	4140(30)	-2260(20)	23(4)
H(6B)	7609	9716	4935	57	H(5)	5830(50)	4980(30)	-1450(20)	23(4)
H(6C)	5981	10088	4635	57	H(6)	4930(50)	2660(30)	-1250(30)	23(4)
H(7A)	2112	3167	2494	39	H(7)	7790(50)	1690(30)	-440(20)	23(4)
H(7B)	2603	3674	1769	39	H(8)	10750(50)	2700(30)	-1220(20)	23(4)
H(7C)	3785	3363	2399	39	H(9)	8810(50)	4960(30)	-710(20)	23(4)
H(8A)	3753	2334	-91	43	H(10)	5910(50)	3900(30)	20(20)	23(4)
H(8B)	3048	3213	379	43	H(11)	13550(40)	6600(30)	4650(20)	7(10)
H(8C)	2029	2470	108	43	H(12)	10640(50)	6500(30)	7790(20)	21(4)
H(9A)	7086	1378	1214	49	H(13)	11370(50)	8180(30)	5410(20)	21(4)
H(9B)	6706	2243	1750	49	H(14)	10540(50)	5950(30)	5070(20)	21(4)
H(9C)	6365	2394	902	49	H(15)	13970(50)	4900(30)	5810(20)	21(4)
H(10A)	3502	964	3229	52	H(16)	14960(50)	7190(30)	6120(20)	21(4)
H(10B)	5010	1402	3133	52	H(17)	12220(50)	8110(30)	7020(20)	21(4)
H(10C)	4965	318	2950	52	H(18)	9050(50)	7270(30)	6280(20)	21(4)
					H(19)	10960(50)	4920(30)	6590(20)	21(4)
					H(20)	13980(50)	5820(30)	7320(20)	21(4)

Tabelle 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cs[Na(NH₃)₆][B₁₀H₁₀] · NH₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	15(1)	21(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)	B(1)	18(2)	22(3)	19(3)	5(2)	-1(2)	-8(2)
Cs(2)	14(1)	18(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-3(1)	B(2)	15(2)	17(3)	20(3)	1(2)	-1(2)	-1(2)
Na(1)	27(1)	23(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)	B(3)	18(2)	16(3)	18(3)	-1(2)	4(2)	-4(2)
N(1)	21(2)	29(2)	26(2)	-2(2)	-2(2)	-3(2)	B(4)	18(2)	20(3)	20(3)	3(2)	0(2)	-4(2)
N(2)	21(2)	40(3)	25(2)	5(2)	-1(2)	-9(2)	B(5)	9(2)	24(3)	22(3)	4(2)	-1(2)	-3(2)
N(3)	26(2)	41(3)	23(2)	3(2)	-2(2)	-4(2)	B(6)	12(2)	21(3)	18(2)	2(2)	-2(2)	-3(2)
N(4)	26(2)	26(2)	48(3)	-1(2)	-2(2)	-5(2)	B(7)	16(2)	17(3)	20(3)	4(2)	0(2)	-4(2)
N(5)	30(2)	34(3)	36(2)	5(2)	-5(2)	-9(2)	B(8)	15(2)	16(3)	18(2)	0(2)	0(2)	-1(2)
N(6)	37(2)	43(3)	38(3)	-10(2)	0(2)	-16(2)	B(9)	10(2)	19(3)	24(3)	2(2)	-1(2)	-3(2)
Na(2)	21(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)	B(10)	13(2)	19(3)	18(3)	-1(2)	-2(2)	1(2)
N(7)	25(2)	25(2)	30(2)	-1(2)	4(2)	-6(2)	B(11)	13(2)	21(3)	17(2)	-5(2)	0(2)	-4(2)
N(8)	23(2)	33(3)	29(2)	5(2)	-1(2)	-1(2)	B(12)	18(2)	27(3)	18(3)	3(2)	0(2)	-3(2)
N(9)	21(2)	50(3)	26(2)	6(2)	-4(2)	-7(2)	B(13)	18(2)	15(3)	17(2)	2(2)	-2(2)	-5(2)
N(10)	34(2)	29(3)	40(3)	8(2)	-7(2)	-10(2)	B(14)	13(2)	17(3)	20(3)	-4(2)	0(2)	0(2)
N(11)	27(2)	38(3)	37(3)	-1(2)	1(2)	-9(2)	B(15)	5(2)	29(3)	24(3)	-1(2)	0(2)	5(2)
N(12)	34(3)	30(3)	92(4)	-14(3)	-5(3)	-5(2)	B(16)	16(2)	21(3)	18(2)	-5(2)	2(2)	-8(2)
N(13)	34(3)	38(3)	61(4)	-3(3)	-2(3)	2(2)	B(17)	19(2)	14(3)	16(2)	-2(2)	-3(2)	-2(2)
N(14)	35(3)	34(3)	36(3)	-1(3)	2(2)	-2(2)	B(18)	12(2)	20(3)	19(3)	2(2)	-1(2)	-4(2)
							B(19)	15(2)	25(3)	26(3)	0(2)	3(2)	-12(2)
							B(20)	15(2)	29(3)	21(3)	4(2)	-1(2)	-4(2)

Tabelle 90: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{NH}_3$

7.1.19 $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	119(1)	3244(1)	1000(1)	18(1)	N(1)	-219(3)	3226(2)	-1202(1)	27(1)
B(1)	431(3)	617(2)	775(1)	16(1)	N(2)	1126(4)	4839(2)	2233(2)	32(1)
B(2)	3829(3)	4022(2)	-142(2)	16(1)	N(3)	-2248(3)	2620(2)	2312(1)	34(1)
B(3)	4460(3)	4367(2)	758(1)	16(1)	H(1A)	-1130(30)	3472(17)	-1037(13)	37(8)
B(4)	1011(3)	1038(2)	-112(1)	15(1)	H(1B)	680(40)	3510(20)	-1093(16)	62(11)
B(5)	2931(3)	5045(2)	263(1)	16(1)	H(1C)	-110(30)	2610(20)	-1056(16)	65(10)
B(6)	-3519(3)	4947(2)	678(1)	16(1)	H(2A)	600(40)	5340(20)	2079(18)	68(11)
H(1)	730(20)	1043(13)	1264(10)	5(5)	H(2B)	900(40)	4900(20)	2700(17)	61(10)
H(2)	3090(20)	3391(14)	-253(11)	16(6)	H(2C)	2090(40)	4900(20)	2154(18)	67(12)
H(3)	4100(20)	3923(13)	1249(11)	11(5)	H(3A)	-1720(30)	2370(20)	2678(15)	42(9)
H(4)	1560(20)	1705(14)	-195(11)	18(6)	H(3B)	-2610(30)	3130(20)	2467(17)	62(12)
H(5)	1540(20)	5078(13)	410(11)	14(5)	H(3C)	-3090(40)	2290(20)	2228(16)	59(11)
H(6)	-2550(20)	4929(14)	1131(10)	16(5)					

Tabelle 91: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	17(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)	B(5)	15(1)	14(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
B(1)	18(1)	14(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)	B(6)	15(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
B(2)	15(1)	13(1)	19(2)	-3(1)	0(1)	0(1)	N(1)	26(1)	24(1)	32(1)	-1(1)	-1(1)	4(1)
B(3)	17(1)	13(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)	N(2)	43(2)	33(2)	21(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
B(4)	15(1)	12(1)	19(2)	1(1)	0(1)	0(1)	N(3)	33(2)	41(2)	27(2)	3(1)	2(1)	-6(1)

Tabelle 92: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 6\text{NH}_3$.

7.1.20 $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	5000	0	1530(1)	14(1)	N(1)	6442(3)	2967(3)	0	18(1)
K(2)	0	0	0	15(1)	H(1A)	7180(40)	3190(40)	560(19)	43(7)
K(3)	5000	5000	2500	14(1)	N(2)	2007(2)	2832(2)	1484(1)	16(1)
Li(1)	3513(6)	3577(7)	0	18(1)	H(2A)	1570(30)	1910(30)	2026(19)	30(6)
					H(2B)	970(40)	3330(30)	1320(20)	32(7)

Tabelle 93: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	15(1)	13(1)	14(1)	0	0	1(1)	Li(1)	14(2)	25(2)	14(2)	0	0	0(2)
K(2)	14(1)	14(1)	18(1)	0	0	-3(1)	N(1)	15(1)	21(1)	17(1)	0	0	0(1)
K(3)	12(1)	12(1)	17(1)	0	0	0	N(2)	14(1)	18(1)	18(1)	1(1)	0(1)	1(1)

Tabelle 94: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\text{Li}(\text{NH}_2)_3$

7.1.21 $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	0	-5000	1521(1)	13(1)	N(1)	-2735(3)	-6589(4)	0	14(1)
K(2)	0	0	0	14(1)	N(2)	2673(3)	-8072(3)	1635(1)	15(1)
K(3)	-5000	-5000	2500	16(1)	H(1A)	-2890(40)	-7390(30)	539(16)	45(8)
Na(1)	3644(2)	-6705(2)	0	11(1)	H(2A)	1700(30)	-8510(40)	2110(18)	39(7)
					H(2B)	3200(30)	-9100(30)	1520(20)	42(9)

Tabelle 95: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	12(1)	15(1)	13(1)	0	0	2(1)	Na(1)	10(1)	11(1)	12(1)	0	0	-1(1)
K(2)	12(1)	12(1)	19(1)	0	0	-1(1)	N(1)	10(1)	12(1)	20(1)	0	0	2(1)
K(3)	13(1)	13(1)	22(1)	0	0	0	N(2)	16(1)	13(1)	16(1)	2(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 96: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{K}_2\text{Na}(\text{NH}_2)_3$

7.1.22 $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	5000	5607(1)	7500	16(1)	N(2)	2703(1)	3212(1)	9211(2)	21(1)
N(1)	8125(2)	5000	10000	18(1)	H(2A)	2650(20)	3335(14)	8040(30)	26(4)
H(1)	8879(19)	4999(19)	10930(20)	32(4)	H(2B)	2920(20)	2370(20)	9420(20)	28(4)
					H(2C)	1556(19)	3504(17)	9740(30)	24(4)

Tabelle 97: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K(1)	17(1)	19(1)	14(1)	0	-1(1)	0
N(1)	16(1)	22(1)	17(1)	1(1)	0	0
N(2)	25(1)	19(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)

Tabelle 98: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{KNH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

7.1.23 $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Rb(1)	7081(1)	2529(1)	6692(1)	20(1)	H(1A)	3640(90)	4090(90)	5150(70)	20(20)
Rb(2)	2142(1)	2424(1)	6740(1)	23(1)	H(1B)	4070(80)	3830(70)	4310(60)	7(16)
Na(1)	10611(3)	447(3)	8877(2)	15(1)	H(2A)	770(80)	-550(80)	4040(70)	16(17)
Na(2)	3457(3)	993(3)	4519(2)	16(1)	H(2B)	310(110)	970(100)	3580(90)	40(30)
N(1)	3423(8)	3554(6)	4632(6)	21(1)	H(3A)	12190(110)	-1530(90)	10570(80)	30(20)
N(2)	597(7)	184(7)	3322(5)	19(1)	H(3B)	11370(110)	-2670(100)	10430(80)	40(20)
N(3)	11184(7)	-1699(6)	10251(6)	19(1)	H(4A)	4020(110)	-620(90)	6430(80)	30(20)
N(4)	4799(8)	-98(7)	6564(6)	21(1)	H(4B)	4920(100)	-180(90)	7280(90)	30(20)

Tabelle 99: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb(1)	21(1)	21(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-1(1)	N(1)	26(3)	17(3)	27(3)	-11(2)	16(3)	-6(2)
Rb(2)	22(1)	28(1)	19(1)	3(1)	7(1)	2(1)	N(2)	23(3)	22(3)	11(2)	-2(2)	5(2)	1(2)
Na(1)	16(1)	16(1)	14(1)	0(1)	6(1)	1(1)	N(3)	17(3)	17(3)	24(3)	2(2)	7(2)	3(2)
Na(2)	18(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	5(1)	0(1)	N(4)	25(3)	23(3)	18(3)	-2(2)	10(2)	-5(2)

Tabelle 100: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{NaRb}(\text{NH}_2)_2$

7.1.24 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	2826(1)	3412(1)	1537(1)	21(1)	Na(2)	5565(2)	72(2)	1444(1)	36(1)
Se(2)	2531(1)	4754(1)	231(1)	18(1)	N(6)	3422(4)	10106(5)	1625(2)	33(1)
Se(3)	216(1)	5478(1)	1165(1)	23(1)	N(7)	4757(4)	-804(5)	606(2)	35(1)
Se(4)	3210(1)	6890(1)	1451(1)	22(1)	N(8)	6014(5)	1775(5)	2039(2)	35(1)
Se(5)	2164(1)	1298(1)	284(1)	22(1)	N(9)	5862(4)	-1738(5)	2034(2)	34(1)
Se(6)	5161(1)	2779(1)	613(1)	24(1)	N(10)	7411(5)	302(5)	1069(2)	37(1)
Ge(1)	2137(1)	5274(1)	1136(1)	17(1)	N(11)	-79(3)	3291(4)	135(2)	24(1)
Ge(2)	3238(1)	2894(1)	633(1)	18(1)	N(12)	2189(4)	7925(4)	62(2)	28(1)
Na(1)	-386(2)	4877(2)	3064(1)	30(1)	N(13)	5295(4)	5930(5)	672(2)	28(1)
N(1)	1403(4)	4820(5)	2643(2)	33(1)	N(14)	7393(4)	7142(5)	978(2)	33(1)
N(2)	-97(5)	6775(5)	3595(2)	38(1)	N(15)	2203(5)	8621(6)	3630(3)	43(1)
N(3)	-1611(5)	6041(6)	2359(2)	40(1)	N(16)	-4269(5)	5067(6)	2013(2)	42(1)
N(4)	-1061(5)	2937(6)	2671(2)	44(1)					
N(5)	-294(5)	3910(5)	3979(2)	42(1)					

Tabelle 101: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Se(1)	21(1)	24(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	2(1)	Na(2)	27(1)	46(1)	33(1)	-11(1)	-4(1)	-3(1)
Se(2)	16(1)	23(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	1(1)	N(6)	33(2)	32(2)	33(2)	2(2)	-1(2)	0(2)
Se(3)	14(1)	32(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	1(1)	N(7)	30(2)	35(3)	37(2)	-8(2)	-6(2)	3(2)
Se(4)	18(1)	25(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)	N(8)	36(3)	40(3)	29(2)	-3(2)	-2(2)	-3(2)
Se(5)	21(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)	N(9)	23(2)	46(3)	32(2)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
Se(6)	14(1)	31(1)	27(1)	1(1)	0(1)	3(1)	N(10)	38(3)	41(3)	33(2)	3(2)	4(2)	-7(2)
Ge(1)	13(1)	22(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	0(1)	N(11)	18(2)	30(2)	23(2)	0(2)	-3(2)	-4(2)
Ge(2)	14(1)	22(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	1(1)	N(12)	22(2)	32(2)	30(2)	-1(2)	-1(2)	-4(2)
Na(1)	26(1)	38(1)	27(1)	1(1)	1(1)	-1(1)	N(13)	20(2)	33(2)	31(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
N(1)	34(2)	38(3)	28(2)	0(2)	5(2)	5(2)	N(14)	28(2)	43(3)	29(2)	3(2)	3(2)	-7(2)
N(2)	33(3)	37(3)	44(3)	-2(2)	5(2)	2(2)	N(15)	30(2)	43(3)	55(3)	-3(3)	-5(2)	9(2)
N(3)	31(2)	49(3)	39(3)	1(2)	-4(2)	1(2)	N(16)	28(2)	50(3)	48(3)	8(3)	-1(2)	-7(2)
N(4)	41(3)	52(3)	40(3)	-1(2)	4(2)	-13(3)							
N(5)	50(3)	41(3)	34(3)	4(2)	6(2)	-9(3)							

Tabelle 102: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{NH}_4]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 4\text{NH}_3$

7.1.25 CsCp^{*} · NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Cs(1)	2863(1)	4233(1)	3175(1)	21(1)	H(7A)	4346	5638	728	37
C(1)	3563(3)	2021(7)	1003(6)	17(2)	H(7B)	3430	6569	-168	37
C(2)	2817(4)	845(7)	1153(7)	18(2)	H(7C)	3976	4943	-662	37
C(3)	3223(4)	3767(8)	405(7)	16(2)	H(8A)	1336	4698	-1358	39
C(4)	2271(3)	3668(8)	173(6)	17(2)	H(8B)	1962	6372	-553	39
C(5)	2023(4)	1895(7)	611(7)	19(2)	H(8C)	1156	5419	-130	39
C(6)	2853(5)	-1070(8)	1796(7)	26(3)	H(9A)	4853	1962	870	34
C(7)	3796(4)	5377(8)	43(7)	25(3)	H(9B)	4607	73	1522	34
C(8)	1627(4)	5166(9)	-526(7)	26(3)	H(9C)	4828	2093	2246	34
C(9)	4546(4)	1493(8)	1448(7)	23(2)	H(10A)	1014	-183	314	45
C(10)	1088(4)	1177(9)	587(8)	30(3)	H(10B)	617	1979	24	45
N(1)	828(5)	5911(10)	2445(9)	44(4)	H(10C)	1025	1267	1407	45
H(6A)	2602	-911	2477	39	H(1A)	422	4911	2221	66
H(6B)	3490	-1512	2106	39	H(1B)	741	6755	1811	66
H(6C)	2491	-2038	1224	39	H(1C)	741	6544	3094	66

Tabelle 103: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von CsCp^{*} · NH₃

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cs(1)	32(1)	21(1)	11(1)	1(1)	7(1)	1(1)	C(6)	30(3)	22(3)	22(5)	1(2)	0(4)	-2(2)
C(1)	16(2)	22(3)	11(5)	-1(2)	3(4)	0(2)	C(7)	25(2)	24(3)	23(5)	1(2)	2(4)	-3(2)
C(2)	18(2)	19(3)	14(5)	-3(2)	-1(4)	-1(2)	C(8)	19(2)	33(3)	23(5)	1(2)	1(4)	4(2)
C(3)	18(2)	23(3)	8(4)	-3(2)	5(4)	-3(2)	C(9)	17(2)	28(3)	23(5)	6(2)	4(4)	2(2)
C(4)	13(2)	24(3)	11(5)	-2(2)	0(4)	2(2)	C(10)	21(2)	34(3)	31(6)	-5(3)	2(4)	-10(2)
C(5)	18(2)	22(3)	17(5)	-2(2)	3(4)	-2(2)	N(1)	33(3)	71(5)	26(7)	-4(3)	7(6)	-5(2)

Tabelle 104: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von CsCp^{*} · NH₃

7.1.26 Rb₃[Rb(C₁₀H₂₀NO₅)](NH₂) · 7NH₃

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Rb(1)	3075(1)	3894(1)	8772(1)	20(1)	H(4B)	5491	444	8859	31
Rb(2)	331(1)	3414(1)	9755(1)	23(1)	H(5A)	5537	6282	8737	28
Rb(3)	-1484(1)	404(1)	10175(1)	33(1)	H(5B)	5202	7594	8990	28
Rb(4)	6349(1)	4231(1)	9648(1)	22(1)	H(6A)	-193	4227	7262	30
O(1)	5240(3)	2221(2)	8993(1)	23(1)	H(6B)	359	5288	7699	30
O(2)	4406(3)	6154(2)	9274(1)	23(1)	H(7A)	-1113	4056	8055	29
O(3)	3224(3)	1805(2)	8030(1)	23(1)	H(7B)	-316	2824	7997	29
O(4)	359(3)	3889(2)	8624(1)	22(1)	H(8A)	1287	2747	6942	30
O(5)	3521(3)	5878(2)	8029(1)	21(1)	H(8B)	962	2163	7505	30
N(1)	1612(4)	3946(3)	7599(2)	19(1)	H(9A)	2919	6638	7284	30
C(1)	4335(5)	1047(3)	8148(2)	26(1)	H(9B)	1857	6474	7660	30
C(2)	2219(5)	4833(4)	7263(2)	25(1)	H(10A)	2731	1178	7254	33
C(3)	3898(5)	7032(3)	8319(2)	23(1)	H(10B)	3442	2498	7294	33
C(4)	4809(5)	1061(3)	8774(2)	26(1)	H(21)	6490(60)	3900(40)	7960(30)	36(16)
C(5)	4850(4)	6781(3)	8843(2)	23(1)	H(22)	5640(50)	3490(40)	8390(20)	33(14)
C(6)	339(5)	4374(4)	7629(2)	25(1)	H(23)	5360(60)	4550(40)	8080(20)	35(14)
C(7)	-256(4)	3733(4)	8079(2)	24(1)	H(31)	8490(50)	6180(40)	9020(20)	22(13)
C(8)	1577(5)	2676(4)	7349(2)	25(1)	H(32)	7690(70)	5170(50)	8810(30)	54(18)
C(9)	2593(4)	6071(4)	7548(2)	25(1)	H(33)	8950(60)	5070(40)	8890(20)	34(16)
C(10)	2817(5)	1996(4)	7448(2)	27(1)	H(41)	7870(60)	3600(40)	10770(30)	35(17)
N(2)	6024(5)	4099(4)	8230(2)	28(1)	H(42)	9000(60)	3150(50)	10810(30)	38(16)
N(3)	8400(4)	5430(4)	9049(2)	25(1)	H(43)	8930(60)	4450(50)	11010(30)	41(15)
N(4)	8574(5)	3814(4)	10720(2)	29(1)	H(51)	-1670(60)	2430(50)	8800(30)	44(17)
N(5)	-1960(5)	1985(4)	9082(2)	29(1)	H(52)	-2840(60)	2000(40)	9000(20)	32(14)
N(6)	-3943(5)	1353(4)	10184(2)	32(1)	H(53)	-1800(60)	1260(50)	8940(30)	43(16)
N(7)	3161(5)	2799(4)	9967(2)	30(1)	H(61)	-4410(60)	900(50)	10260(30)	36(18)
N(8)	-1121(6)	-1276(4)	11174(2)	33(1)	H(62)	-3950(50)	2080(50)	10370(20)	34(15)
N(9)	-948(7)	-1383(4)	9339(2)	37(1)	H(63)	-4250(70)	1500(60)	9870(30)	60(20)
H(1A)	4978	1386	7947	31	H(71)	2730(70)	2460(50)	10220(30)	60(20)
H(1B)	4148	176	8020	31	H(72)	3280(50)	2230(50)	9740(30)	33(15)
H(2A)	1646	5003	6909	30	H(73)	4100(80)	2950(50)	10120(30)	70(20)
H(2B)	2970	4428	7166	30	H(81)	-1580(50)	-1170(40)	11350(20)	16(17)
H(3A)	3162	7452	8423	28	H(82)	-510(70)	-800(60)	11270(30)	60(20)
H(3B)	4263	7600	8068	28	H(83)	-880(70)	-2140(60)	11340(30)	70(20)
H(4A)	4129	782	8968	31	H(91)	-600(70)	-1370(50)	9070(30)	50(20)
					H(92)	-1610(70)	-1420(50)	9180(30)	60(20)

Tabelle 105: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₃[Rb(C₁₀H₂₀NO₅)](NH₂) · 7NH₃

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	20(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)	C(5)	23(3)	23(2)	23(3)	-4(2)	1(2)	-1(2)
Rb(2)	25(1)	23(1)	18(1)	1(1)	0(1)	0(1)	C(6)	21(3)	32(2)	19(2)	4(2)	-1(2)	0(2)
Rb(3)	34(1)	28(1)	38(1)	2(1)	6(1)	5(1)	C(7)	18(3)	30(2)	23(2)	-1(2)	1(2)	-1(2)
Rb(4)	22(1)	23(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-3(1)	C(8)	28(3)	29(2)	15(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
O(1)	27(2)	22(1)	18(2)	-1(1)	-2(2)	0(1)	C(9)	19(3)	30(2)	25(3)	10(2)	-1(2)	-2(2)
O(2)	27(2)	22(1)	19(2)	1(1)	0(2)	-3(1)	C(10)	35(3)	28(2)	19(2)	-5(2)	5(2)	2(2)
O(3)	23(2)	27(1)	18(2)	-2(1)	-1(2)	3(1)	N(2)	30(3)	23(2)	31(2)	1(2)	6(2)	-1(2)
O(4)	21(2)	27(1)	17(2)	0(1)	0(1)	-1(1)	N(3)	25(2)	24(2)	24(2)	-1(2)	0(2)	0(2)
O(5)	25(2)	20(1)	17(2)	1(1)	-6(1)	-1(1)	N(4)	30(3)	29(2)	26(2)	-1(2)	2(2)	-3(2)
N(1)	17(2)	23(2)	17(2)	-1(1)	3(2)	-1(1)	N(5)	27(3)	32(2)	26(2)	-5(2)	2(2)	-1(2)
C(1)	28(3)	20(2)	28(3)	-5(2)	-1(2)	4(2)	N(6)	37(3)	27(2)	30(3)	4(2)	5(2)	0(2)
C(2)	24(3)	35(2)	14(2)	3(2)	-1(2)	-3(2)	N(7)	28(3)	36(2)	25(2)	0(2)	-2(2)	3(2)
C(3)	28(3)	20(2)	21(2)	2(2)	3(2)	-1(2)	N(8)	32(3)	30(2)	38(3)	4(2)	5(3)	-3(2)
C(4)	30(3)	19(2)	27(3)	3(2)	-2(2)	0(2)	N(9)	45(4)	44(3)	21(3)	-1(2)	-1(3)	-1(2)

Tabelle 106: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Rb₃[Rb(C₁₀H₂₀NO₅)](NH₂) · 7NH₃

7.1.27 $K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
K(1)	580(1)	7865(1)	5328(1)	17(1)	H(2)	5490(80)	17660(90)	1650(40)	19(8)
K(2)	4277(1)	12715(1)	3505(1)	17(1)	H(3)	2080(80)	6280(100)	1900(50)	21(8)
O(1)	-3026(3)	7328(4)	3638(2)	18(1)	H(4)	4000(100)	8550(130)	3710(60)	38(10)
O(2)	-2156(4)	4783(4)	6304(2)	18(1)	H(5)	-760(130)	9260(150)	890(70)	62(16)
C(1)	5142(5)	16673(6)	2381(3)	19(1)	H(6)	-990(100)	8270(120)	1950(50)	27(10)
C(2)	3171(5)	6695(6)	2930(4)	20(1)	H(7)	-310(170)	7500(200)	660(90)	90(20)
N(1)	-144(6)	8770(7)	1430(4)	26(1)	H(8)	7120(110)	13780(140)	1690(60)	41(12)
N(2)	7396(5)	12780(6)	1642(3)	27(1)	H(9)	9020(90)	13550(120)	2130(50)	33(10)
H(1)	4380(100)	14950(120)	1470(50)	30(9)	H(10)	6990(130)	12150(170)	570(70)	61(16)

Tabelle 107: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	17(1)	17(1)	21(1)	9(1)	6(1)	10(1)	C(1)	20(2)	25(3)	16(1)	11(1)	8(1)	12(2)
K(2)	18(1)	18(1)	15(1)	5(1)	5(1)	9(1)	C(2)	21(2)	22(3)	23(1)	14(1)	10(1)	13(2)
O(1)	15(1)	21(2)	15(1)	9(1)	3(1)	9(1)	N(1)	22(2)	24(3)	28(1)	8(2)	7(1)	11(2)
O(2)	19(1)	20(2)	19(1)	11(1)	8(1)	12(1)	N(2)	23(2)	33(3)	24(1)	13(1)	10(1)	13(2)

Tabelle 108: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $K_2(C_2H_4O_2) \cdot 2NH_3$

7.1.28 $LiCp \cdot 5NH_3$

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	1813(3)	844(1)	-76(4)	30(1)	H(1A)	9480(50)	1786(11)	-1470(50)	53(8)
C(2)	2652(4)	1197(1)	1396(4)	33(1)	H(1B)	8440(40)	2283(11)	-1140(50)	47(7)
C(3)	3625(3)	1601(1)	267(4)	31(1)	H(1C)	7350(50)	1789(12)	-1410(50)	57(9)
C(4)	3386(3)	1501(1)	-1875(4)	31(1)	H(2A)	11470(50)	2165(13)	-6900(60)	57(8)
C(5)	2261(3)	1032(1)	-2086(4)	33(1)	H(2B)	11280(70)	2133(19)	-4710(90)	106(15)
Li(1)	8187(10)	2051(3)	-4928(12)	27(2)	H(2C)	9970(80)	2500(20)	-6260(100)	82(19)
N(1)	8397(3)	1956(1)	-1796(4)	38(1)	H(2D)	11790(110)	2600(30)	-4900(130)	10(30)
N(2)	10995(3)	2349(1)	-5794(4)	40(1)	H(3A)	6640(40)	1265(9)	-7220(50)	34(6)
N(3)	7689(4)	1261(1)	-6357(4)	38(1)	H(3B)	8750(40)	1249(10)	-7260(50)	36(7)
Li(2)	7416(10)	445(3)	-5022(12)	29(2)	H(3C)	7690(80)	1010(20)	-5310(100)	37(14)
N(4)	6945(3)	504(1)	-2026(4)	38(1)	H(3D)	7760(60)	1487(19)	-5240(90)	29(12)
N(5)	10000	0	-5634(6)	32(1)	H(4A)	5800(50)	687(10)	-1780(50)	46(7)
N(6)	5000	0	-6563(7)	44(1)	H(4B)	7920(40)	648(11)	-1470(50)	43(8)
H(1)	960(50)	557(11)	270(50)	50(8)	H(4C)	6870(40)	181(12)	-1190(50)	56(9)
H(2)	2560(40)	1163(11)	2790(60)	55(8)	H(5A)	10530(50)	230(12)	-6360(60)	67(11)
H(3)	4380(40)	1887(11)	850(40)	47(8)	H(5B)	9260(80)	170(20)	-4520(100)	13(16)
H(4)	3850(50)	1679(11)	-2870(50)	42(8)	H(6A)	4470(40)	235(11)	-7430(40)	39(8)
H(5)	1850(40)	886(11)	-3310(50)	38(7)	H(6B)	5720(80)	40(20)	-5510(100)	14(17)

Tabelle 109: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $LiCp \cdot 5NH_3$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(1)	27(1)	36(1)	3(1)	1(1)	0(1)	N(1)	36(1)	34(1)	45(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	40(1)	35(1)	25(1)	2(1)	0(1)	3(1)	N(2)	31(1)	51(1)	39(1)	-2(1)	2(1)	6(1)
C(3)	28(1)	27(1)	37(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)	N(3)	34(1)	46(1)	36(1)	-3(1)	-3(1)	3(1)
C(4)	32(1)	30(1)	31(1)	10(1)	6(1)	3(1)	Li(2)	28(3)	27(3)	33(4)	-1(3)	2(3)	-1(3)
C(5)	37(1)	31(1)	29(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)	N(4)	35(1)	33(1)	46(1)	2(1)	-6(1)	3(1)
Li(1)	31(4)	27(3)	24(4)	3(3)	-2(3)	0(3)	N(5)	33(1)	30(1)	34(2)	0	0	1(1)
							N(6)	46(2)	50(2)	35(2)	0	0	21(2)

Tabelle 110: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $LiCp \cdot 5NH_3$

7.2 Berechnung der ELF mit Gaussian03

Gaussian – Input:

- Keywords: OUTPUT=WFN, ggf. SCF=TIGHT
- Nach Ende des üblichen Inputs eine Leerzeile
- File.wfn, Leerzeile
- → man erhält zusätzlich zum .log-File ein .wfn-File

Top_grid: Berechnet die ELF

- Eingabe des wfn-files
- Frage nach Output-Density: yes → file_rho.sbf
- Ursprung eingeben (indicative origin kopieren)
- Kanten eingeben (indicative edges kopieren, Einheit ist das Bohr: 1Bohr = 0.529 Å)
- X,y,z-Intervalle eingeben: 49,49,49 erzeugt 50,50,50 Punkte. Auflösung soll mindestens 0.1 Å sein (mehr als 199, 199, 199 geht nicht, wg. Größe des entstehenden .cube-Files)
- → File_elf.sbf und File_rho.sbf

Top_bas: Berechnet die Basins

- Funktion ist: elf
- Wfn-file eingeben
- Wahl der Genauigkeit: 1 wird empfohlen
- External core shell attractors finden: y
- Search mode: 0, findet Attraktoren in der Box
- Assign grid points: y
- File_ebas.sbf als Ergebnis

Bas_to_syn: Bezeichnet die Basintypen

- Input: File_ebas.sbf
- Update basin labels: n
- Output: File_esyn.sbf

Sbf_to_cube

- Die Files File_elf.sbf und File_esyn.sbf in .cube umwandeln.

MOLEKEL:

- Load gaussian cube: File_elf.cube
- Surface menu: load Gaussian cube File_elf.cube
- Cutoff festlegen → create surface
- Surface menu: load Gaussian cube: File_esyn.cube
- Grid value: vmax 5, vmin 1 → zeigt die Bassinart nach Farbe
- Ggf. File_rho.cube einladen und die ELF darauf projizieren

Top_pop → Populationsanalyse der Basins

- Am besten mittels: top_pop > toppop.out
- Eingaben: File.wfn; 7 (oder 8, 9, 10); 0,0;

Für AIM Rechnungen muss man die entsprechenden .rho-Files erstellen, dann gibt

top_pop die AIM-Analyse mit aus.

7.3 Literaturverzeichnis

- [1.] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243-273.
- [2.] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030-4033.
- [3.] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4162-4165.
- [4.] Kraus, F., Diplomarbeit, Universität Regensburg **2003**.
- [5.] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1931**, 154, 1-46.
- [6.] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 195-205.
- [7.] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 183-194.
- [8.] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742-760.
- [9.] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234-7239.
- [10.] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023-2024.
- [11.] N. Korber, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 125, 339-346.
- [12.] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1512-1514.
- [13.] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1503-1505.
- [14.] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, 3 ed. (Eds.: M. Baudler, G. Brauer, F. Fehér, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P. W. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel) Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1975**, pp. 1-2113.
- [15.] F. Feher, G. Kuhlbörsch, H. Luhleich, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1959**, 14b, 466-467.
- [16.] F. Feher, G. Kuhlbörsch, H. Luhleich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 303, 294-302.
- [17.] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed. Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**, pp. 1-2033.
- [18.] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 5 ed. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1997**, pp. 1-347.
- [19.] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **2000**, pp. 1-206.
- [20.] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 2 ed. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, Braunschweig/Wiesbaden **1995**, pp. 1-344.
- [21.] V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov, *Electron Density And Bonding in Crystals Principles, Theory and X-ray Diffraction Experiments in Solid State Physics*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia **1996**, pp. 1-517.
- [22.] W. Chen, N. Kristianpoller, A. Shmlevich, D. Weiss, R. Chen, M. Su, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11505-11511.
- [23.] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619.
- [24.] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [25.] STOE & Cie. WinXPOW. [1.08]. 2000. Hilpertstrasse 10, 64295 Darmstadt, STOE & Cie GmbH. 16-11-2000.
- [26.] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, 147, 296-330.
- [27.] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen, *Chem. Monthly* **2002**, 133, 1555-1574.
- [28.] Sheldrick, G. M. SHELXS-97. 1997. University of Göttingen. 1997.

- [29.] Sheldrick, G. M. SHELXL-97. 1997. University of Göttingen. 1997.
- [30.] Brandenburg, K. and Berndt, M. Diamond - Visual Crystal Structure Information System. [2.1e]. 1998. Bonn, Crystal Impact GbR. 1998.
- [31.] STOE & Cie. X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS. [1.10]. 1998. Darmstadt, STOE & Cie GmbH.
- [32.] STOE & Cie. X-SHAPE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction. [1.03]. 1998. Darmstadt, STOE & Cie GmbH.
- [33.] Spek, A. L. PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool. 2003. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- [34.] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1003-1026.
- [35.] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113-134.
- [36.] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, H. Muntenbeck, C. P. Schoner, W. Faber, U. M. Krause, W. Kronenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1133-1139.
- [37.] C. E. Evers, E. H. Street, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5726-5730.
- [38.] P. Royen, K. Hill, *Naturwissenschaften* **1936**, *24*, 108.
- [39.] J. W. Retgers, *Naturwissenschaftliche Rundschau* **1895**, *30*, 384-385.
- [40.] R. Schenck, E. Buck, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1904**, *37*, 915-917.
- [41.] A. Stock, W. Böttcher, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 2847-2853.
- [42.] A. Stock, W. Böttcher, W. Lenger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 2839-2847.
- [43.] P. Royen, K. Hill, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *229*, 97-111.
- [44.] E. H. Street, D. M. Gardner, C. E. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1819-1822.
- [45.] M. Baudler, P. Winzek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 417-422.
- [46.] H. G. von Schnering, W. Höhle, in *Encyclopedia of inorganic chemistry* Ed.: R. B. King), John Wiley & Sons, Chichester **1994**, p. pp. 3106-3140.
- [47.] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520-539.
- [48.] M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 492-512.
- [49.] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623-1667.
- [50.] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273-1297.
- [51.] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 379-380.
- [52.] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 345.
- [53.] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 261-279.
- [54.] M. Baudler, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *289*, 219-228.
- [55.] M. Baudler, L. Schmidt, *Naturwissenschaften* **1957**, *44*, 488.
- [56.] M. Baudler, L. Schmidt, *Naturwissenschaften* **1959**, *46*, 577-578.
- [57.] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 345.
- [58.] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 106.
- [59.] P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers, D. Rackwitz, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1972**, *27b*, 1451-1456.
- [60.] M. Baudler, H. Ständeke, M. Kemper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *388*, 125-136.

- [61.] M. Baudler, M. Vogel-Raudschus, J. Dobbers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 347, 78-86.
- [62.] M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn, B. Kloth, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1977**, 32B, 1244-1251.
- [63.] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 169-176.
- [64.] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1979**, 34b, 1690-1697.
- [65.] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 755-769.
- [66.] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1980**, 35, 517-521.
- [67.] M. Baudler, R. Heumüller, K. Langerbeins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 7-17.
- [68.] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 309-310.
- [69.] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1984**, 39b, 1306-1314.
- [70.] M. Baudler, R. Heumüller, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 526, 7-14.
- [71.] M. Baudler, R. Heumüller, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 529, 7-14.
- [72.] M. Baudler, D. Düster, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 19-26.
- [73.] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429-451.
- [74.] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87-94.
- [75.] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 49-56.
- [76.] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288-289.
- [77.] M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1110-1111.
- [78.] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 280-281.
- [79.] M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1059-1061.
- [80.] M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1989**, 44b, 381-382.
- [81.] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1159-1160.
- [82.] M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1007-1011.
- [83.] M. Baudler, R. Heumüller, W. Faber, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1995**, 50, 786-790.
- [84.] M. Baudler, H. Heumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1689-1692.
- [85.] M. Baudler, J. Dobbers, C. P. Schoner, M. Borgardt, D. Rackwitz, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1459-1465.
- [86.] M. Baudler, A. Floruss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 622, 207-212.
- [87.] M. Baudler, C. Block, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2035-2041.
- [88.] M. Baudler, C. Block, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2042-2047.
- [89.] M. Baudler, K. S. Eickmans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1824-1827.
- [90.] M. Baudler, A. Michels, M. Michels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 31-36.
- [91.] M. Baudler, K. Rockstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1741-1744.
- [92.] N. Korber, H. G. von Schnering, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1995**, 1713-1714.

- [93.] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1188-1190.
- [94.] N. Korber, J. Aschenbrenner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1165-1166.
- [95.] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 31-32.
- [96.] Aschenbrenner, J. C., Doktorarbeit, Universität Regensburg **2003**.
- [97.] N. Korber, J. Daniels, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1996**, 1653-1658.
- [98.] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2083-2087.
- [99.] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833-1838.
- [100.] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681-2688.
- [101.] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155-159.
- [102.] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 189-191.
- [103.] N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 84-85.
- [104.] W. Höhle, G. Krogull, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 17-18.
- [105.] J. G. Diaz, J. Kozisek, M. Fronc, A. Gatial, I. Svoboda, V. Langer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, 180-182.
- [106.] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 13-30.
- [107.] Hundt, R. KPLLOT. [8.7.10]. 23-3-2004. Universität Bonn.
- [108.] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *539*, 95-109.
- [109.] Daniels, J., Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn **1998**.
- [110.] Fleischmann, A., Doktorarbeit, Universität Regensburg **2002**.
- [111.] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 171-182.
- [112.] Pfisterer, K., Diplomarbeit, Universität Regensburg **1999**.
- [113.] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5945-5959.
- [114.] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2005**, *in print*.
- [115.] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershauser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349-350.
- [116.] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershauser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 363-364.
- [117.] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 59.
- [118.] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [119.] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Höhle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 98-99.
- [120.] W. Hückel, *Z. Elektrochem.* **1937**, *43*, 752-788.
- [121.] W. Hückel, *Z. Elektrochem.* **1937**, *43*, 827-849.
- [122.] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York **1969**.
- [123.] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershauser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358-359.
- [124.] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershauser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 351-353.
- [125.] O. J. Scherer, J. Schwalb, M. Swarowsky, G. Wolmershauser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 443-449.
- [126.] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751-762.
- [127.] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1069-1071.

- [128.] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 799-807.
- [129.] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399-1401.
- [130.] J. Li, C.-W. Liu, J.-X. Lu, *THEOCHEM* **1993**, *280*, 223-231.
- [131.] M. Ystenes, *THEOCHEM* **1996**, *369*, 23-28.
- [132.] Kraus, F., Diplomarbeit, University of Regensburg **2003**.
- [133.] H. Hayakawa, K. Nomura, S. Ono, *J. Less Comm. Met.* **1976**, *44*, 327-330.
- [134.] T. Klamroth, P. Saalfrank, *unveröffentlicht* **2003**.
- [135.] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258-286.
- [136.] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [137.] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Hafelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783-1796.
- [138.] F. De Proft, P. Geerlings, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1451-1464.
- [139.] R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185-1204.
- [140.] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [141.] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512-7516.
- [142.] P. K. Chattaraj, B. Gomez, E. Chamorro, J. Santos, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8815-8820.
- [143.] P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 511-513.
- [144.] J. Jander, V. Doetsch, U. Engelhardt, J. Fischer, C. Lafrenz, H. Nagel, W. Renz, G. Türk, T. von Volkmann, G. Weber, *Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln - Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak*, 1 ed. (Eds.: G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison) Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1966**, pp. 1-561.
- [145.] H. M. Tuononen, R. Suontamo, J. Valkonen, R. S. Laitinen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5670-5677.
- [146.] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **1998**, *450*, 59-68.
- [147.] D. B. Chesnut, L. J. Bartolotti, *Chem. Phys.* **2000**, *253*, 1-11.
- [148.] W. Höhle, W. Schmettow, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1858-1862.
- [149.] Fleischmann, A., Diplomarbeit, Universität Regensburg **1999**.
- [150.] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 561-566.
- [151.] A. Iandelli, E. Franceschi, *J. Less Comm. Met.* **1973**, *30*, 211-216.
- [152.] H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 7-23.
- [153.] H. G. von Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 219-225.
- [154.] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7366-7370.
- [155.] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7200-7204.
- [156.] A. E. Kuznetsov, H. J. Zhai, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6062-6070.
- [157.] A. Hirsch, Z. F. Chen, H. J. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834-2838.
- [158.] I. Yu. Kuznetsov, D. M. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, L. A. Butman, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 3112-3114.
- [159.] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2260-2264.
- [160.] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427-4428.
- [161.] S. I. Uspenskaya, K. A. Solnitsev, N. T. Kuznetsov, *Zh. Strukt. Khim.* **1975**, *16*, 482-484.
- [162.] I. Tiritiris, T. Schleid, K. Mueller, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 323-325.

- [163.] K. Hofmann, C. Baecht, B. Albert, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2004**, 21, 161.
- [164.] Hofmann, K. and Albert, B., pers. Mitteilung 2004.
- [165.] V. I. Ponomarev, T. Yu. Lyubeznova, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.* **1992**, 38, 127-220.
- [166.] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1779.
- [167.] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Naturforsch. , B* **2000**, 55, 499-503.
- [168.] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1055-1058.
- [169.] B. G. de Boer, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1085-1090.
- [170.] L.-L. Ng, B. K. Ng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3669-3671.
- [171.] Bruker. SAINT. [6.02A]. 2000. Madison, Wisconsin, USA, Bruker AXS.
- [172.] Bruker. SADABS. [5.624]. 2000. Madison, Wisconsin, USA, Bruker AXS.
- [173.] Bruker AXS. SHELXTL. [5.1]. 29-10-1998. Bruker AXS. 29-10-1998.
- [174.] F. Kraus, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 152-154.
- [175.] E. C. Franklin, *J. Phys. Chem.* **1919**, 23, 36-53.
- [176.] C. A. Kraus, E. J. Cuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 712-715.
- [177.] R. Juza, K. Opp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 266, 325-330.
- [178.] R. Juza, K. Opp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 266, 313-324.
- [179.] W. L. Jolly, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4958-4960.
- [180.] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 821-823.
- [181.] J. Kelly, Jr., C. P. Kempter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 288, 216-220.
- [182.] R. Juza, H. H. Weber, K. Opp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 284, 73-82.
- [183.] S. F. Mason, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 384.
- [184.] R. Juza, H. Liedtke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290, 205-208.
- [185.] R. Juza, A. Mehne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 299, 41-50.
- [186.] R. Juza, A. Mehne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 299, 33-40.
- [187.] P. W. Schenk, H. Tulhoff, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 943.
- [188.] P. W. Schenk, H. Tulhoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 661-662.
- [189.] C. Moreau, G. Lepoutre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1721-1723.
- [190.] R. Juza, H. Jacobs, W. Klose, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 338, 171-178.
- [191.] P. W. Schenk, H. Tulhoff, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **1967**, 71, 210-214.
- [192.] W. K. Musker, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3189-3191.
- [193.] A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6507-6515.
- [194.] H. Jacobs, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 271-279.
- [195.] H. Jacobs, E. Von Osten, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1976**, 31B, 385-386.
- [196.] H. Jacobs, J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 147-154.
- [197.] Harbrecht, B., Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **1981**.
- [198.] H. Jacobs, B. Harbrecht, *J. Less Comm. Met.* **1982**, 85, 87-95.
- [199.] Tacke, T., Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **1982**.
- [200.] H. Jacobs, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 87-100.
- [201.] H. Jacobs, A. Schardey, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 43-56.
- [202.] B. Harbrecht, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 48-54.
- [203.] M. Müller, J. Senker, B. Asmussen, W. Press, H. Jacobs, W. Kockelmann, H. Mayer, R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 2363-2373.
- [204.] M. Müller, B. Asmussen, W. Press, J. Senker, H. Jacobs, H. Schober, H. Büttner, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3559-3567.
- [205.] P. Bohger, Th. Zeiske, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 364-366.

- [206.] D. B. Grotjahn, P. M. Sheridan, I. Al Jihad, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5489-5494.
- [207.] H. Jacobs, P. Bohger, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1794-1798.
- [208.] D. Peters, A. Tenten, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1521-1524.
- [209.] K. Pfisterer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 762-764.
- [210.] D. Peters, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 497-502.
- [211.] F. Kraus, N. Korber, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1241-1246.
- [212.] F. Kraus, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1032-1034.
- [213.] T. Rossmeier, N. Korber, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, *58*, 672-677.
- [214.] T. Rossmeier, M. Reil, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2206-2212.
- [215.] Rossmeier, T. and Korber, N., Doktorarbeit, Universität Regensburg **2005**.
- [216.] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem. (1972-1999)* **1984**, 1349-1356.
- [217.] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Menucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A. Gaussian03 Revision C.02. 03[Revision C.02]. 2004. Wallingford CT, Gaussian, Inc.
- [218.] Noury, S., Krokidis, X., Fuster, F., and Silvi, B. ToPMoD. 1997. Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616) Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris cedex, France.
- [219.] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Computers & Chemistry* **1999**, *23*, 597-604.
- [220.] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. -Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123-134.
- [221.] Flükinger, P., Lüthi, H. P., Portmann, S., and Weber, J. MOLEKEL 4.0. 2000. Manno (Switzerland), Swiss Center for Scientific Computing.
- [222.] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1977**, *11*, 149.
- [223.] R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4654.
- [224.] K. Raghavachari, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **1981**, *20*, 167.
- [225.] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [226.] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [227.] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [228.] S. Saebo, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83.
- [229.] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.
- [230.] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281.
- [231.] R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5688.
- [232.] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.

- [233.] D. B. Chesnut, B. E. Rusiloski, *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 105-110.
- [234.] P. von Ragué Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [235.] J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349-1383.
- [236.] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [237.] A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.
- [238.] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421-424.
- [239.] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 409-412.
- [240.] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683-686.
- [241.] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892-1918.
- [242.] T. Fässler, A. Savin, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 110-120.
- [243.] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1808-1832.
- [244.] J. K. Burdett, T. A. McCormick, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6366-6372.
- [245.] V. Tsirelson, A. Stash, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 142-148.
- [246.] E. Chamorro, P. Fuentealba, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 496-504.
- [247.] B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256-260.
- [248.] B. Silvi, I. Fourré, M. E. Alikhani, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 855-879.
- [249.] R. F. W. Bader, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 819-854.
- [250.] J. Poater, M. Duran, M. Sola, B. Silvi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3911-3947.
- [251.] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 852-858.
- [252.] F. Fuster, B. Silvi, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 13-21.
- [253.] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 75-84.
- [254.] F. Fuster, B. Silvi, *Chemical Physics* **2000**, *252*, 279-287.
- [255.] K. Mierzwicki, S. Berski, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 538-546.
- [256.] V. Luana, A. M. Pendás, A. Costales, G. A. Carriedo, J. García-Alonso, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5280-5291.
- [257.] S. Noury, B. Silvi, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2164-2172.
- [258.] I. Fourré, B. Silvi, A. Sevin, H. Chevreau, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2561-2571.
- [259.] N. O. J. Malcolm, R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3333-3341.
- [260.] L. F. Pacios, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1177-1188.
- [261.] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2004**, ACS.
- [262.] P. Lipkowski, S. J. Grabowski, T. L. Robinson, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10865-10872.
- [263.] M. Kohout, A. Savin, *J. Quantum Chem* **1996**, *60*, 875-882.
- [264.] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1419.
- [265.] R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301-1315.
- [266.] L. J. Schaad, B. A. Hess, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465-1476.
- [267.] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229-1246.
- [268.] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119-1152.
- [269.] Z.-H. Li, D. Moran, K.-N. Fan, P. von Ragué Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3711-3716.

- [270.] F. Cimpoesu, K. Hirao, M. Ferbinteanu, Y. Fukuda, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 1071-1085.
- [271.] Q. Jin, B. Jin, W. G. Xu, W. Zhu, *THEOCHEM* **2005**, *713*, 113-117.
- [272.] Z.-Z. Liu, W.-Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5645-5655.
- [273.] W.-Q. Li, W.-Q. Tian, J.-K. Feng, Z.-Z. Liu, A.-M. Ren, G. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8391-8397.
- [274.] P. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433-3435.
- [275.] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448-3481.
- [276.] T. M. Krygowski, B. T. Stepien, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3482-3512.
- [277.] L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3513-3560.
- [278.] E. D. Raczyńska, W. Kosinska, B. Osmialowski, R. Gawinecki, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3561-3612.
- [279.] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613-3642.
- [280.] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643-3696.
- [281.] H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697-3715.
- [282.] A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716-3757.
- [283.] D. Geuenich, K. Hess, F. Kohler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758-3772.
- [284.] M. K. Cyranski, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773-3811.
- [285.] G. Merino, A. Vela, T. Heine, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3812-3841.
- [286.] T. Heine, C. Corminboeuf, G. Seifert, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3889-3910.
- [287.] G. Helmchen, G. Staiger, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 119-120.
- [288.] B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, M. Somer, W. Brockner, *Z. Naturforsch. A* **1986**, *41A*, 549-552.
- [289.] M. Ystenes, W. Brockner, F. Menzel, *THEOCHEM* **1994**, *305*, 27-34.
- [290.] O. J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1029-1030.
- [291.] Hönle W., Krogull G., Peters K., von Schnering H.G., *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 17-18.
- [292.] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950-961.
- [293.] T. Hanauer, N. Korber, *Unpublished results* **2005**.
- [294.] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2005**, *accepted for publication*.
- [295.] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262-286.
- [296.] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272-295.
- [297.] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, *35*, 1140-1144.
- [298.] P. Sekar, S. Umbarkar, M. Scheer, A. Voigt, R. Kirmse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2585-2589.
- [299.] O. J. Scherer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 374-381.
- [300.] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *619*, 437-441.
- [301.] P. von Rague Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [302.] C. Hadenfeldt, F. Bartels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1247-1252.